LA NANOTECNOLOGÍA

EL MUNDO DE LAS MÁQUINAS A ESCALA NANOMÉTRICA

ANTONIO JOSÉ ACOSTA



Introducción

La tecnología ha acompañado desde siempre al género humano y lo ha ayudado decididamente a dominar su entorno. La evolución científico-tecnológica nos está llevando hoy en día a cotas de conocimiento y recursos impensables hace unos años, cuyos beneficios todos disfrutamos a diario. Tras cada revolución tecnológica, la humanidad sube un escalón en su evolución, alcanzando cotas de bienestar cada vez mayores. Pese a que ya haya comenzado a disfrutarla, posiblemente el lector es ajeno a que, en este momento, la humanidad está subiendo el peldaño que nos permitirá controlar también el mundo invisible a través de la *nanotecnología*: la ingeniería del mundo atómico y molecular.

Las dimensiones estimadas del universo observable son aproximadamente $1{,}37 \cdot 10^{26}$ m. Si consideramos el radio clásico del electrón ($3 \cdot 10^{-15}$ m) como la magnitud más pequeña de la que tiene sentido hablar, todo el universo conocido se describe en 42 órdenes de magnitud. El ojo humano es capaz de atisbar a simple vista desde 10^{-4} m hasta galaxias próximas ($2 \cdot 10^{22}$ m), es decir, unos 27 órdenes de magnitud. De los 15 órdenes de magnitud que no podemos observar a simple vista, 11 de ellos están en la micro y nanoescala. Por este motivo siempre al ser humano le ha fascinado lo grande, por inmenso e inabarcable, y lo pequeño por inaccesible y desconocido. El *nanomundo* nos parece algo inaccesible y remoto, pues no podemos verlo a simple vista, pero es igualmente fascinante y de posibilidades insospechadas. Sorprendentemente, se parece muy poco al mundo *macroscópico* en el que vivimos. A pequeña escala, las propiedades de los materiales cambian de manera ostensible: sustancias inertes se convierten en agresivas, opacas en transparentes, sólidos en líquidos, aislantes en conductores y casi todo cambia de color. Teniendo en cuenta que son los mismos átomos los que forman las estructuras que sustentan la vida o las que forman una roca, está claro que tan fundamental como la composición, es la estructuración. Así pues, la manipulación de los componentes de la materia, átomos y moléculas, con el fin de modificar estructuras existentes y crear estructuras nuevas, puede traer enormes beneficios. Y ese es el fin último de la nanotecnología: ofrecer soluciones simples a grandes problemas de la humanidad mediante la manipulación controlada del nanomundo.

Atendiendo a la etimología de la palabra «nanotecnología», está formada por el prefijo de origen griego *nano* (νάνος), que significa «enano», y *tecnología*, cuyo significado es entendible para todos. El prefijo nano indica 10^{-9} en la escala del Sistema Internacional de Unidades. Así, nanotecnología formalmente significa «tecnología en la escala de los *nanómetros* o *nanoescala*» e indica precisamente eso, todas las tareas de estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de todo tipo de artefactos y sistemas funcionales que se realizan por intervención humana en la escala de los nanómetros.

Incluye también todos los procedimientos, técnicas y metodologías, así como las posibles aplicaciones en todos los ámbitos de la ciencia y la tecnología.

El desarrollo moderno de la nanotecnología es muy reciente, pues hasta el último cuarto del siglo XX no se han desarrollado técnicas de visión y manipulación de átomos. El término «nanotecnología» no se acuñó hasta 1974, y ha sido en las tres últimas décadas cuando la evolución vertiginosa de la nanotecnología está ofreciendo productos y resultados que, o están ya incorporados en productos industriales y de consumo diario, o bien se encuentran en fase de desarrollo en laboratorios de investigación diseminados por el mundo.

En paralelo al desarrollo científico-técnico, el concepto de nanotecnología se va extendiendo en nuestra sociedad, que le da el carácter de «última tecnología» o «tecnología avanzada» sin tener muy claro en qué términos se usa ni qué significa exactamente. Es más, en ocasiones tras este término se esconden efectos o fenómenos no bien comprendidos o explicados. En cualquier caso, basta añadir el prefijo «nano» a un proceso o producto convencional para proporcionarle un valor añadido o un halo de misterio y efectividad, al amparo de lo invisible. La terminología científica añade el prefijo «nano» a un producto si tiene dimensiones muy pequeñas (a un transistor, un tubo, un hilo o una partícula, de dimensiones muy pequeñas, se les llama *nanotransistor*, *nanotubo*, *nanohilo* o *nanopartícula*). Estas no son simplemente estructuras pequeñas, sino que la reducción en la escala también las hace muy diferentes.

Para entender bien el alcance de la nanotecnología, es imprescindible saber en qué lugar de la escala de tamaños nos movemos. Ya se ha dicho que «nano» indica 10^{-9} en la escala del Sistema Internacional de Unidades. Por tanto, 1 nm (un nanómetro) equivale a 0,000000001 m, es decir, la milmillonésima parte de un metro, la millonésima parte de un milímetro, o la milésima parte de una micra. Para entenderlo mejor, basta decir que 1 nm es la dimensión de una molécula pequeña y solo entre 2 y 10 veces el diámetro de un átomo. Dicho de otra forma, 1 nm es a una manzana lo que la manzana es al planeta Tierra. Estamos hablando, por tanto, de dimensiones atómicas, si bien por nanométrico se entiende todo aquello que tiene dimensiones de entre 1 nm y 100 nm. El mundo por debajo del nanómetro se conoce como *subnanométrico*, y por encima de los 100 nm como *submicrométrico*. Existe, sin embargo, cierta controversia sobre dónde está la frontera real entre el mundo nanométrico y el submicrométrico. Más que el límite de las dimensiones en sí, son las propiedades y la naturaleza del objeto las que le dan o no el carácter nanotecnológico.

La nanotecnología ha encontrado numerosos nichos de aplicación en dominios muy diferentes. Podría pensarse que, al ser las soluciones nanotecnológicas muy pequeñas, las aplicaciones serán necesariamente pequeñas. Sin embargo, las propiedades de los productos nanotecnológicos se han mostrado extensibles al mundo macroscópico, razón por la que el dominio de aplicación no está vinculado al tamaño y hay aplicaciones nanotecnológicas por doquier. La nanotecnología ha convertido la *ciencia de materiales* y la *electrónica* en los *nanomateriales* y la *nanoelectrónica*, campos que, por su carácter transversal,

tienen aplicaciones directas en todos los dominios de la tecnología, allá donde se necesiten materiales más ligeros y resistentes (transporte, construcción, etc.) y electrónica de última generación *(sistemas inteligentes)*. Por la importancia e impacto que las soluciones nanotecnológicas tienen en la sociedad, cabe destacar las aplicaciones en biomedicina (diagnóstico y terapia inteligentes, nuevos fármacos e implantes, eliminación de patógenos, células y tejidos artificiales, terapia génica y celular, instrumental de precisión), computación y comunicaciones (nuevas generaciones de ordenadores y *smartphones*, almacenamiento de datos, internet de las cosas), y generación y almacenamiento de energía (energías limpias, pilas de combustible), donde la nanotecnología está llamada a proporcionar soluciones innovadoras y rompedoras. No obstante hay aplicaciones en sectores tan diversos como la arquitectura (materiales autorreparables, vidrios y pinturas antihumedad, antipolvo, antigrafitis y antisuciedad), el de alimentación (mejora de calidad y seguridad alimentarias con *nanobiosensores*, nuevos envases y alimentos), el agropecuario (fertilizantes, fitosanitarios, detección de plagas), el textil (tejidos inteligentes, autolimpiables, antiolor, antimanchas, reguladores de temperatura, ignífugos), el deportivo (raquetas o pelotas de golf), el medioambiental (materiales y procesos no contaminantes, depuración y desalinización de agua, saneamiento de acuíferos y suelos, detección de gases tóxicos), el militar (armas nanotecnológicas, sistemas de defensa inteligente), el de transportes (materiales antirrayadura, iluminación), etc. En todos ellos se ofrecen productos de gran relación calidad-coste, resistencia y prestaciones, a los que no se puede llegar desde la tecnología convencional.

La disminución en las dimensiones de los sistemas hasta la escala atómica, así como la confluencia de las distintas áreas de aplicación (medicina, ingenierías) con las ciencias básicas (física, química, biología), dotan a la nanotecnología de un carácter fuertemente interdisciplinar, en el que participan expertos con distinta formación y perspectiva, lo que ha enriquecido enormemente su desarrollo. La evolución de la física electrónica permitió proporcionar primero soluciones microelectrónicas (desde la década de 1970), que pasaron luego a ser nanoelectrónicas (ambas sustentan la actual sociedad de la información y las comunicaciones). La *física de estado sólido* está evolucionando hacia los nanomateriales. La biología, por su lado, ha evolucionado desde la biología celular y molecular hasta la biología funcional (estudio de las causas a nivel del organismo individual, que explica cómo los fenómenos vitales se encadenan e integran en la constitución de esas estructuras). Finalmente, la química también ha confluido en la escala nanométrica, evolucionando durante las últimas décadas desde la química de *polímeros* hasta la química *supramolecular* (basada en interacciones entre moléculas), que contempla la ingeniería y el autoensamblaje molecular. Por tanto, actualmente convergen en la nanotecnología los nanomateriales, la nanoelectrónica, la biología funcional y la química supramolecular, para generar productos y aplicaciones nanotecnológicas de naturaleza necesariamente híbrida. Piénsese, por ejemplo, en un nanotransistor cuya puerta (un nanotubo de carbono) esté recubierta por moléculas químicas (anticuerpos) que sean capaces de ensamblarse con moléculas características de ciertos tumores (antígenos), de forma que la conductividad eléctrica del transistor cambie cuando se detecten células tumorales: tendríamos un nanosensor

biomédico que conjugaría aspectos físicos, electrónicos, químicos y biológicos. Más importante aún que esos productos son las ideas y expectativas que nos trae la convergencia en la escala nanométrica de las cuatro bases del conocimiento actual en biotecnología (genes), tecnología de la información y comunicaciones (bits), neurofisiología (neuronas) y física atómica (átomos). Aunar estos mundos en un mismo recinto está haciendo a la nanotecnología mover los pilares de la ciencia y la tecnología.

El objetivo del libro es posicionar al lector frente a este mundo con una visión amplia y crítica, que le permita ver dónde estamos ahora e imaginar dónde estaremos en un futuro próximo. Ofreceremos primero una visión de la vertiginosa y excitante evolución de la nanotecnología, su influencia científico-tecnológica en el resto de las disciplinas y el enorme impacto en la economía y sociedad actuales. Para entender claramente la razón de este éxito, es necesario conocer y entender los fenómenos y procesos físicos y químicos que tienen lugar en la nanoescala, mostrando para ello los efectos de la miniaturización de las estructuras, fundamentalmente la altísima relación entre la superficie y el volumen de las mismas, lo que les otorga propiedades únicas. Analizaremos también cómo la naturaleza explota la nanotecnología en su (nuestro) beneficio. Posteriormente se mostrarán los componentes básicos constitutivos de la nanotecnología: los nanomateriales y las nanoestructuras que conforman los ladrillos con los que se construyen las soluciones y productos existentes. Son productos y materiales con propiedades sorprendentes, como el *grafeno*, llamado a ser el material del futuro. La forma de trabajar en nanotecnología es necesariamente específica y peculiar, por lo que se describirán las herramientas que se usan (microscopios de *efecto túnel* y de *fuerza atómica*) y las dos principales metodologías de fabricación: de arriba abajo (miniaturización de estructuras) y de abajo arriba (construcción átomo a átomo). Las aplicaciones constituyen un contenido importante del libro, dada la gran cantidad de aplicaciones, nos centraremos en aquellas donde la nanotecnología está ofreciendo soluciones con más impacto y recorrido: la biomedicina, la electrónica, los nuevos materiales y la energía. Finalmente intentaremos atisbar el futuro a medio plazo de la nanotecnología planteando escenarios realistas, discutiendo sus propias limitaciones y aquellas autoimpuestas por el hombre, así como los riesgos del mal uso de la nanotecnología y las oportunidades que nos ofrece.

Evolución de la nanotecnología y relevancia en la actualidad

Los avances tecnológicos vienen originados por la necesidad de solucionar problemas o facilitar la vida a las personas. En algunos casos, son mejoras simples de soluciones ya conocidas. En otros, son ideas rompedoras que suponen un salto vertiginoso respecto a lo que existía anteriormente. No siempre es fácil atribuir la autoría de dichos avances, de hecho desconocemos al inventor de la rueda, o al que empleó el fuego por primera vez para cocinar alimentos. A diferencia de lo que ocurría en la antigüedad, actualmente toda la ciencia y la tecnología están recogidas en publicaciones científicas y en oficinas de patentes, por lo que es relativamente fácil hacer su seguimiento. Eso es lo que ocurre con la *nanotecnología* y la *nanociencia* modernas: es fácil rastrear su historia y evolución en las

últimas décadas, aunque sorprendentemente existen aplicaciones nanotecnológicas desde la antigüedad. Para entender lo difícil que ha llegado a ser para el hombre la manipulación en la *nanoescala*, diremos que 1 metro equivale a 1000 milímetros, 1 milímetro son 1000 micras y 1 micra son 1000 nanómetros. Si estos números no nos permiten vislumbrar lo pequeño que es un nanómetro, la imagen de las páginas 18-19 muestra el tamaño relativo de objetos naturales y artificiales (la escala es logarítmica, es decir, cada intervalo representa un orden de magnitud). Téngase en cuenta para valorar en su justa medida el avance que supone la nanotecnología.

NANOTECNOLOGÍA EN LA ANTIGÜEDAD

Aunque la nanotecnología es una disciplina moderna, la humanidad viene empleándola desde hace miles de años, sin ser consciente de ello. Veamos tres claros ejemplos.

Tinta china

Los procedimientos para obtener tinta china proceden del Extremo Oriente y tienen unos 4000 años de antigüedad. Con diversas variantes, la tinta china se consigue mezclando agua con hollín obtenido de la cocción de ramas de árboles no resinosos o de la combustión de aceites vegetales. Para fijar el pigmento, se aglutina la solución con gelatina. Este procedimiento ancestral emplea la nanotecnología de forma extensiva. Tecnológicamente, definiríamos hoy en día la tinta china como «dispersión coloidal de nanopartículas de carbono (pigmento negro) dispersas en un medio líquido formado por agua y un aglutinante de cola proteica (gelatina)». Esta definición muestra la tinta china como un producto nanotecnológico, aunque se venga usando desde hace miles de años.

Esmaltado

El esmalte vidriado o porcelánico es el resultado de la fusión de un material cristalino en polvo con un sustrato a través de un proceso de calentamiento de entre 700 y 900 °C. El polvo se funde y crece endureciéndose formando una cobertura suave y vítrea con nanopartículas empotradas, muy resistente sobre vidrio, cerámicas y metales. Con diferentes usos y técnicas, ha sido empleado en la antigüedad, especialmente en Europa durante la Edad Media para fabricar los bellos rosetones, vitrales y vidrieras de las catedrales. Como ejemplo curioso, los romanos fabricaron en vidrio, en el siglo IV d.C., la conocida como Copa de Licurgo. Conservada en el Museo Británico de Londres, dicha copa tiene la peculiaridad de cambiar de color de acuerdo con la posición del observador o del líquido que contiene. Según se sabe ahora, los romanos habían depositado, con la técnica de esmaltado, nanopartículas de oro y plata de unos 50 nm de diámetro en la copa de vidrio, que otorgan distintas tonalidades a la luz reflejada y refractada. Es obvio que los antiguos romanos no sabían de la presencia de dichas nanopartículas, pero sí eran muy conscientes de la belleza y asombro que obtenían con ese proceso de esmaltado.

Alfanjes

Los alfanjes eran armas de un solo filo, similares a espadas o sables, empleadas por los pueblos árabes en la Edad Media. Eran famosos por su filo afilado, capaz a la vez de hendir armaduras de enemigos o rasgar limpiamente un tejido fino. En su proceso de fabricación, la hoja era templada en la fragua con carbón, lo que depositaba en el filo cilindros de carbono de diámetro nanométrico (conocidos hoy como *nanotubos de carbono*) que les daban tales características de dureza y resistencia.

Estos ejemplos muestran cómo el ser humano ha avanzado gracias a métodos heurísticos de ensayo y error: ha obtenido productos que le beneficiaban sin saber muy bien el porqué de su éxito, en este caso basado en la nanotecnología.

NANOTECNOLOGÍA EN LA ERA MODERNA

Los avances en física y química en la segunda mitad del siglo XIX y las primeras décadas del siglo XX demostraron que existía un mundo nanoscópico, aunque este no se pudiera ver. Se estableció cierto conocimiento de las magnitudes moleculares y atómicas, y de los procesos que tienen lugar en esa escala, a través de la *física atómica* y la *química de coloides y monocapas superficiales*. Sin embargo, no se pueden encontrar en esa época actuaciones que pudiéramos calificar como puramente nanotecnológicas, sino que tienen como protagonista indirecto al nanomundo. Así, en 1857 Michael Faraday (1791-1867) descubrió que el oro podía dar lugar a soluciones de diferentes colores, según las condiciones de iluminación, a consecuencia de su nanoestructura. En 1936, Erwin Müller (1911-1977) (Siemens, Alemania) inventó el *microscopio de emisión de campo*, con el que se vieron por primera vez imágenes de materiales en la nanoescala. En 1947, John Bardeen, William Shockley y Walter Brattain (Bell Labs, Estados Unidos) inventaron el *transistor* basado en *semiconductores*, iniciando la *microelectrónica* y con ella la *Era de la Información*. En 1951, Erwin Müller observó por primera vez la disposición de átomos de wolframio en una muestra de metal con un *microscopio ion-campo*. En 1956, Arthur von Hippel (1898-2003) (MIT, Estados Unidos) introdujo numerosos conceptos de ingeniería molecular aplicada a diversos materiales.

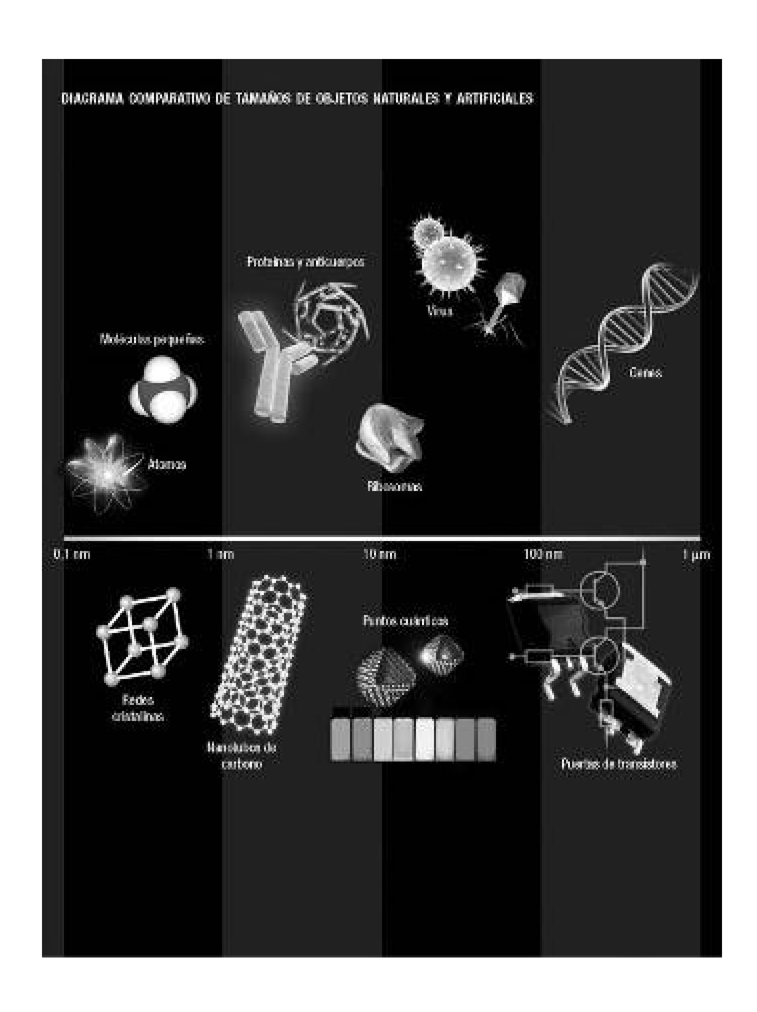
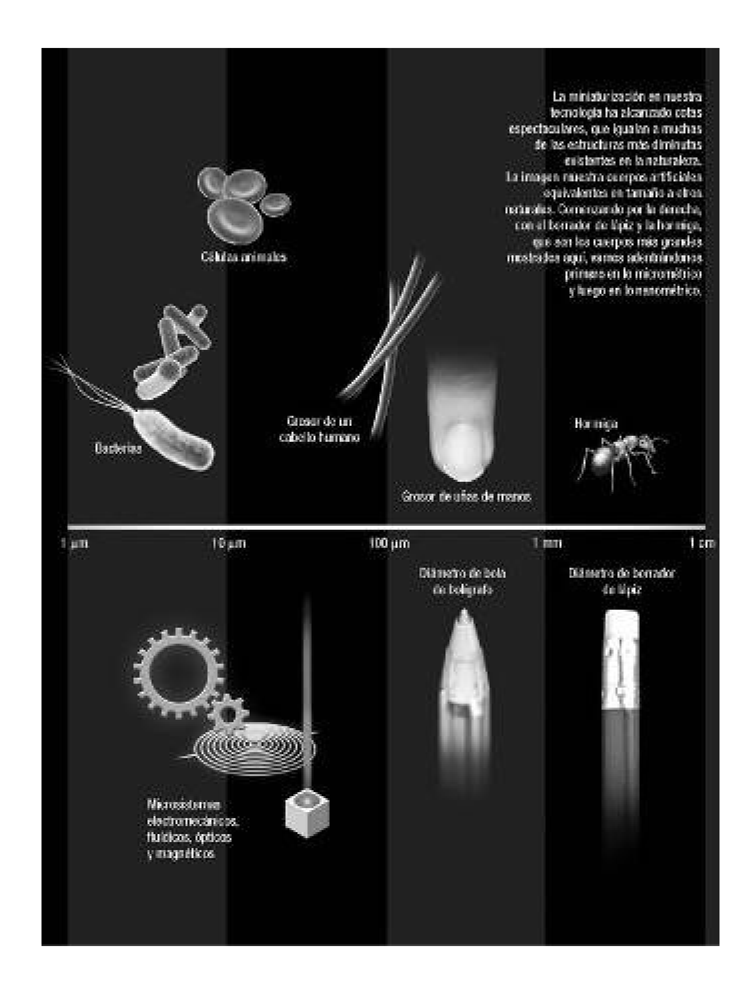


DIAGRAMA COMPARATIVO DE TAMAÑOS DE OBJETOS NATURALES Y ARTIFICIALES
Proteínas y anticuerpos
Virus
Moléculas pequeñas
Genes
Átomos
Ribosomas
0,1 nm
1 nm
10 nm
100 nm
1 µm
Puntos cuánticos
Redes cristalinas
Nanotubos de carbono
Puertas de transistores



Aunque muchos de estos hitos tienen su protagonismo y efecto en la nanoescala, se considera que la historia moderna de la nanotecnología comienza en 1959, cuando el eminente físico estadounidense Richard Feynman (1918-1988), en un discurso en la Sociedad Estadounidense de Física celebrado en el Instituto Tecnológico de California, estableció la idea inspiradora de la nanotecnología. En dicho discurso preguntó: «¿Por qué no manipular la materia átomo a átomo?», a la vez que presentaba los escenarios, problemas y oportunidades que presentaría la manipulación de la materia en la nanoescala. Por esa idea se reconoce a Feynman como padre conceptual de la nanotecnología, aunque no hiciera aportaciones concretas en el campo.

Como muchas otras ideas clarividentes, el guante lanzado por Feynman no fue recogido de inmediato, pues se veía como algo futurista y excéntrico y, de hecho, fue prácticamente olvidado. Sin embargo, numerosos científicos y centros de investigación en el mundo estaban por entonces trabajando ya intensivamente en la «microtecnología», al abrigo de la física de semiconductores y la microelectrónica, donde la miniaturización se había convertido en el objetivo fundamental y es por tanto la antesala de la nanotecnología. La dificultad para ver y manipular en la escala nanoscópica hizo complejo el camino, de ahí que en casi dos décadas no hubiera avances significativos.

RICHARD FEYNMAN: EL PADRE CONCEPTUAL DE LA NANOTECNOLOGÍA MODERNA

Tras la comprensión del electromagnetismo, el descubrimiento de la radiactividad y el del electrón a finales del siglo XIX, el siglo XX recibió a la física mostrando el interior de la estructura atómica. La mecánica cuántica y la teoría de la relatividad desembocaron en la física moderna. En este vertiginoso tránsito se pasó a mediados de siglo por la fisión del núcleo atómico, auspiciada por Estados Unidos a través del Proyecto Manhattan. En él trabajaba un joven físico, Richard Feynman, brillante y peculiar, por no decir excéntrico y estrafalario. Nacido en Nueva York en 1918, se formó en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) y en la Universidad de Princeton, donde se doctoró en 1942. Tras un breve paso por la Universidad de Cornell al finalizar la guerra, desarrolló su carrera científica y docente en el Instituto Tecnológico de California (Caltech). En 1965 recibió el premio Nobel de Física por sus trabajos sobre electrodinámica cuántica. Además de ser un excelso docente, un concienzudo investigador y un inquieto divulgador de la física, Feynman era un auténtico visionario.

Hay espacio en el fondo

El 29 de diciembre de 1959, durante la reunión anual de la Sociedad Estadounidense de Física que se celebró en el Caltech, Feynman impartió una charla titulada «En el fondo hay espacio de sobra». El doble sentido del título no deja lugar a dudas sobre su intención: «aquí hay sitio para el que me quiera escuchar» y también «a nivel atómico (allí al fondo), hay sitio para todos los que quieran trabajar». En su charla decía textualmente: «De lo que os quiero hablar es deI problema de manipular y controlar cosas a pequeña escala […] ¿Por qué no podemos escribir los 24 volúmenes de la Enciclopedia Británica en la cabeza de un alfiler? […] Los principios de la física, tal y como yo los entiendo, no niegan la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo. No es un intento de violar ninguna ley, es algo que puede hacerse, pero no se ha hecho porque somos demasiado grandes». Esta clarividente idea se considera el nacimiento de la nanotecnología moderna. El extraordinario mérito del discurso de Feynman estriba en que se adelantó dos décadas a las primeras realizaciones nanotecnológicas.

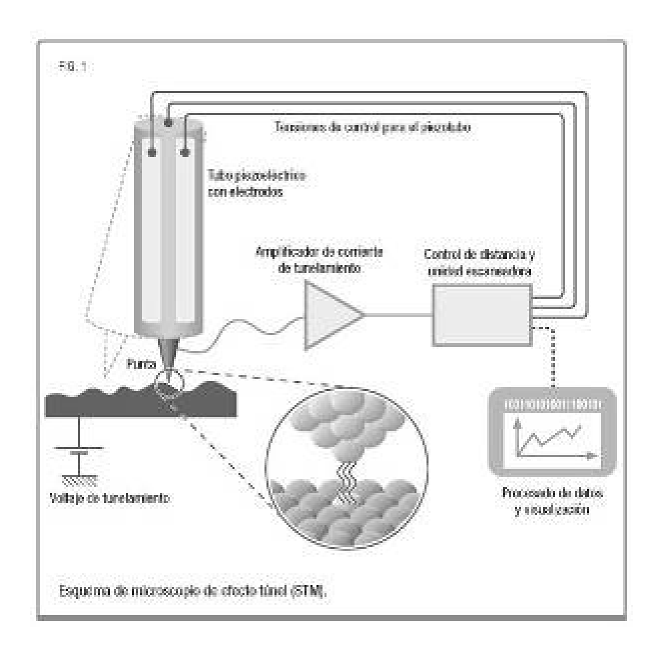


A Richard Feynman se le considera el padre de la nanotecnología moderna, al menos desde la vertiente teórica.

No fue hasta 1974 cuando el científico japonés Norio Taniguchi (1912-1999) (Universidad de Ciencias de Tokio, Japón), que trabajaba en dispositivos semiconductores, acuñó el término *nanotecnología* como el procesamiento, separación y manipulación de materiales *átomo por átomo*. En ese mismo año, Tuomo Suntola (n. 1943) y sus colegas de la empresa Instrumentarium Oy (Finlandia) patentaron los primeros procesos para realizar depósitos de capa delgada superficiales a nivel atómico, que se siguen empleando hoy en día en la industria micro y nanotecnológica.

Hay que esperar al año 1979 para encontrar el primer hito puramente nanotecnológico: la primera evidencia de la obtención de nanotubos de carbono. Los trabajos de John Abrahamson y Peter Wiles (Universidad de Canterbury, Nueva Zelanda) iban orientados hacia la obtención de acetileno a partir de un arco voltaico de grafito. Casualmente observaron fibras de carbono de 4 a 100 nm de diámetro en el ánodo, que realmente eran nanotubos de carbono. Hubo que esperar hasta 1991 para que Sumio Iijima (n. 1939) (NEC, Japón) acuñase el nombre de nanotubo y diera explicación al proceso que había ocurrido.

En 1981, Gerd Binnig (n. 1947) y Heinrich Rohrer (1933-2013) (IBM, Suiza) dieron a conocer la primera herramienta efectiva que permite trabajar directamente a nivel atómico: el Microscopio de Barrido basado en Efecto Túnel (*Scanning Tunneling Microscope,* STM), o simplemente *Microscopio de Efecto Túnel*. A diferencia de los microscopios electrónicos, con el STM no solo se puede visualizar la materia a nivel atómico, sino que también se pueden manipular átomos, al modo que pronosticaba Feynman. El mecanismo de funcionamiento aprovecha un principio cuántico de la física, el *efecto túnel*, responsable de que una partícula pueda atravesar una barrera de energía superior a la que dispone. Así, puede existir una corriente eléctrica «túnel» entre dos conductores, aunque no haya contacto entre ellos. El STM usa la corriente túnel entre una punta metálica muy fina y una muestra también metálica, que no están en contacto sino muy cercanas, para hacer mapas visuales de la superficie de la muestra y para capturar átomos de la misma (figura 1).



Esquema de microscopio de efecto túnel (STM).

Hacer operar correctamente al STM es complejo, pues requiere un control muy preciso de la corriente túnel. Por ese motivo, a partir del primer STM ha habido numerosas modificaciones y mejoras, aunque ha llegado hasta nuestros días operando bajo el mismo principio básico. Ha sido por tanto una herramienta de primer orden, que supuso el verdadero inicio de la nanotecnología (equivalente al primer uso en la antigüedad de la

polea o la palanca). Consciente de la importancia de esta aportación, la Academia Sueca galardonó a Binnig y Rohrer con el premio Nobel de Física en 1986 ¡solo cinco años después de su invención! Compartieron el premio con el científico alemán Ernst Ruska, el diseñador del primer microscopio electrónico. Con este premio, la Real Academia Sueca de Ciencias quiso reconocer la labor de estos investigadores en su afán por visualizar el nanomundo. Fue el primer espaldarazo académico internacional a la investigación en nanociencia y nanotecnología.

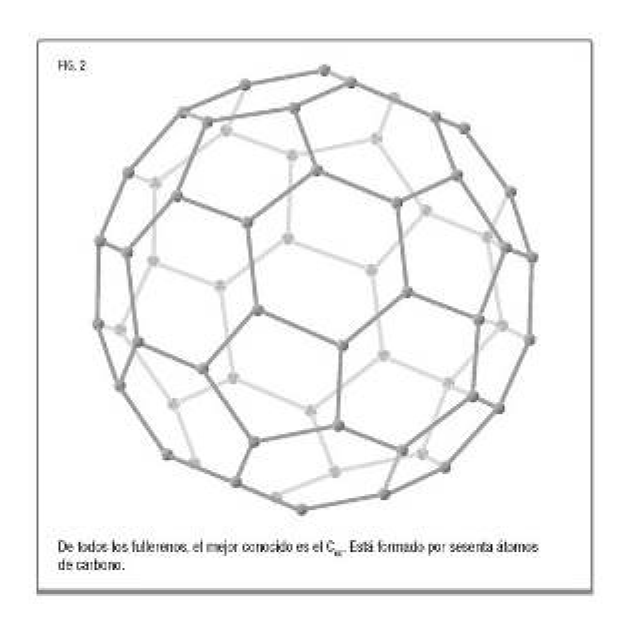
En 1981 también se publicaron los primeros trabajos que ligaban procesos bioquímicos con nanotecnológicos, dando origen a la *nanobiotecnología*. Los seres vivos se pueden entender como un conjunto de *nanomáquinas* perfectamente engranadas entre sí, que realizan *nanoprocesos* de ingeniería molecular responsables de la generación y sostenimiento de la vida. Cada orgánulo dentro de cada célula, y cada célula dentro de cada tejido, tienen una misión a nivel molecular que marca la funcionalidad del tejido dentro de los órganos que forman el ser vivo. La base y fundamento de la vida se encuentra a nivel molecular, por tanto a escala nanométrica. Por ejemplo, los *ribosomas* son corpúsculos intracelulares que sintetizan proteínas a partir de aminoácidos, siguiendo un código genético escrito en el *ADN celular*. Si entendemos el ribosoma como una máquina capaz de construir sistemas complejos (proteínas) a través de elementos básicos (aminoácidos) siguiendo unas instrucciones programadas (código en ADN), ¿por qué no construir ribosomas artificiales basados en nanomáquinas especializadas en manipulación molecular?

Con la intención de poner los cimientos de la nanobiotecnología, Kim Eric Drexler (n. 1955) (MIT, Estados Unidos) publicó en 1981 trabajos pioneros en la ingeniería molecular, donde se apuntaba a la autorreplicación como una característica futura de este tipo de ingenios. La manipulación molecular controlada se postulaba como un objetivo realizable y suscitó una gran controversia entre la comunidad científica que sigue todavía candente. Consciente del impacto de su investigación, publicó en el año 1986 el libro *Motores de la creación: la próxima era de la Nanotecnología* en el que se describe una máquina nanotecnológica molecular con capacidad de autorreplicarse. Imaginó en su libro fábricas moleculares con cierto nivel de inteligencia y programación, algo que todavía suena a ciencia ficción. La publicación del libro socializó y supuso la aceptación definitiva del término nanotecnología.

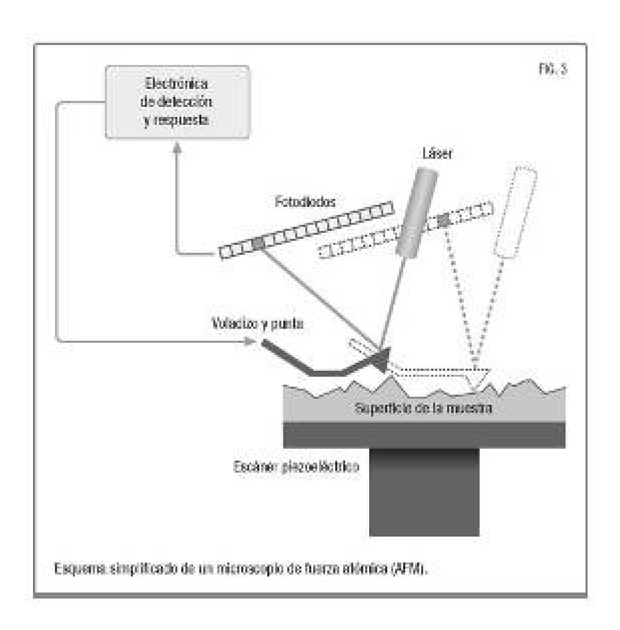
El ruso Alekséi Ekimov (Instituto Óptico Vavilov) descubrió en 1981 los *puntos cuánticos* (*quantum dots*, QDs). En 1985, Louis E. Brus (n. 1943) (ATT, Estados Unidos) los incluyó en un fluido, formando una solución coloidal. Un punto cuántico es un nanocristal semiconductor que exhibe curiosas propiedades eléctricas y ópticas, basadas en la mecánica cuántica, intermedias entre moléculas aisladas y material en grandes cantidades. Las aplicaciones de los puntos cuánticos van desde la realización de dispositivos nanoelectrónicos, células solares, y LEDs para iluminación, hasta el diagnóstico médico por imagen e incluso la *computación cuántica*. Fueron las primeras nanopartículas que se sintetizaron.

Hasta el descubrimiento y síntesis en 1985 de las nanopartículas de carbono conocidas como *fullerenos*, se creía que el carbono se encontraba en estado puro en la naturaleza en solo dos formas *alotrópicas* (distintas estructuras moleculares del mismo elemento): el grafito y el diamante. Pero tras hacer incidir un láser sobre una lámina de grafito, se sintetizaron por primera vez formaciones esféricas (parecidas a balones de fútbol) de 60 átomos de carbono y 1 nm de diámetro: el fullereno C_{60} (figura 2). Por tal descubrimiento, Harold Kroto (n. 1939) (Universidad de Sussex, Reino Unido), Robert Curl (n. 1933) y Richard Smalley (1943-2005) (ambos de la Universidad Rice, Estados Unidos), obtuvieron el premio Nobel de Química en 1996. Con posterioridad se ha desarrollado una química completa basada en estas estructuras. Las interesantes aplicaciones y propiedades de los fullerenos, así como los trabajos de Huffman y Kraetschmer (Universidad de Arizona, Estados Unidos), que a partir de 1991 purificaron y sintetizaron masivamente los fullerenos, posibilitaron la introducción en el mercado de los primeros productos puramente nanotecnológicos fabricados por el hombre.

El *microscopio de fuerza atómica* (*Atomic Force Microscope*, AFM) se desarrolló como una evolución del microscopio STM. Fue inventado en 1986 en IBM-Suiza por Gerd Binnig, Calvin Quate y Christoph Gerber. El efecto túnel en el que se basa el STM requería que la muestra sobre la que se trabajase fuera conductora, por lo que el STM no podía usarse sobre una gran cantidad de materiales. Los procesos de metalización para hacer que las muestras fueran conductoras no funcionaban del todo bien y se hacía necesaria la búsqueda de una solución válida para todo tipo de materiales (incluso líquidos biológicos). El AFM basa su principio de funcionamiento en la medición de la fuerza atómica (iónica o covalente) o molecular *(Van der Waals)* existente entre una punta afilada, fijada a una micropalanca, y la muestra. Dicha fuerza flexiona la micropalanca y un mecanismo láser de precisión representa la forma y rugosidad de la superficie de la muestra (figura 3). Las similitudes de estructura y funcionamiento con el STM hacen que, en la la mayoría de los equipos comerciales actuales, pueda configurarse tanto el modo AFM como el modo STM en un mismo equipo, siendo la herramienta nanotecnológica por excelencia.



De todos los fullerenos, el mejor conocido es el C_{60}. Está formado por sesenta átomos de carbono.



Esquema simplificado de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

La Academia Sueca premió en 1987 a Donald J. Cram (1919-2001) (Universidad de California en Los Ángeles, Estados Unidos), Jean-Marie Lehn (n. 1939) (Universidad Louis Pasteur, College de France, Francia) y Charles J. Pedersen (1904-1989) (Du Pont, Estados Unidos) con el premio Nobel de Química «por el desarrollo y uso de moléculas con interacciones específicas de estructura de alta selectividad». Básicamente se reconocieron sus aportaciones en la década de 1970 a los mecanismos por los que distintas moléculas pueden reconocerse y unirse específicamente unas a otras con arreglo a sus geometrías y mapas de atracción. Dicho de otra forma, sus trabajos en química supramolecular fundamentaron el autoensamblaje molecular.

LAS DIEZ TECNOLOGÍAS ROMPEDORAS QUE CAMBIARÁN EL MUNDO

Si bien es muy aventurado hacer pronósticos sobre el impacto en la sociedad de los avances científico-técnicos, el prestigioso Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT), reconocido mundialmente como un centro puntero y pionero en la mayoría de los ámbitos científico-tecnológicos, establece cada año un conjunto de retos a los que se va a enfrentar la evolución tecnológica en los próximos años. Se publica en su revista *MIT Technology Review* como «Las diez tecnologías rompedoras que cambiarán el mundo». En la última década se pueden encontrar más de una treintena de propuestas vinculadas a la nanotecnología. Por ejemplo, en su edición de 2006, del total de diez tecnologías propuestas, tres de ellas (nanocélulas solares, imágenes moleculares y litografía de nanoimpresión) son de naturaleza decididamente nanotecnológica, mientras que otras tres (ingeniería inyectable de tejidos, glicómica y criptografía cuántica) están claramente vinculadas a la nanotecnología:

— Nanocélulas solares: desarrollo de nuevos dispositivos nanotecnológicos que aumenten considerablemente el rendimiento de las células solares fotovoltaicas existentes. Puede decidir el papel de las energías renovables en un futuro sin combustibles fósiles.

— Imágenes moleculares: mejora del realce de imágenes para diagnóstico médico basado en nanotecnología a nivel molecular.

— Litografía de nanoimpresión: técnica básica para fabricación masiva eficiente de nanoestructuras usando moldes.

— Ingeniería inyectable de tejidos: síntesis de material biológico (biomateriales) que reemplace a tejidos humanos dañados o enfermos.

— Glicómica: ciencia e ingeniería de azúcares biológicos. Más compleja que la genómica (genes) y proteómica (proteínas), dado que hay más de 40000 azúcares en el cuerpo humano. La ingeniería biomolecular involucrada es mayoritariamente nanotecnológica.

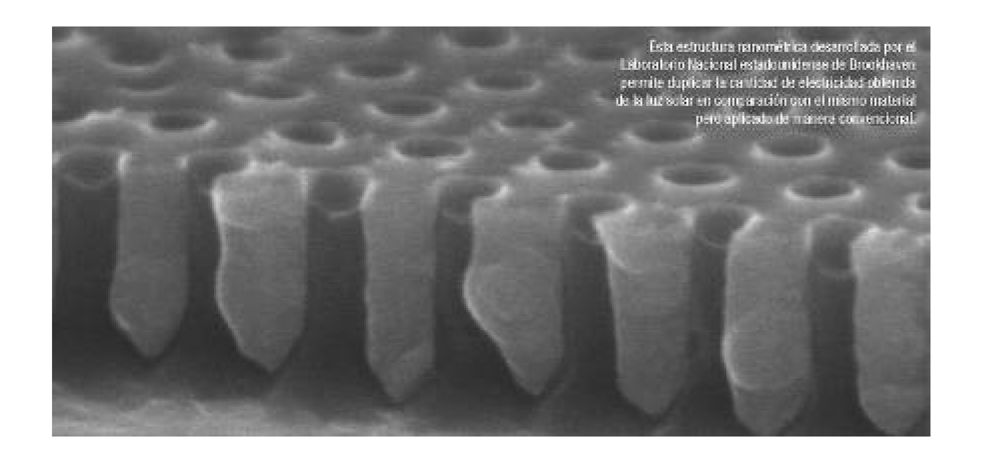
— Criptografía cuántica: desarrollo de sistemas de transmisión de información con seguridad y confidencialidad garantizada, basados en principios de la mecánica cuántica, realizables en la nanoescala.

Los resultados alcanzados en estos campos han marcado el avance de la nanotecnología en la última década. En la edición de 2015, si exceptuamos las tecnologías de índole social (realidad virtual en 3D, pago seguro con *smartphones*, internet global, internet del ADN) o de crecimiento sostenible (desalación de agua de mar a megaescala, potenciación de la fotosíntesis), de las cuatro tecnologías restantes (nanoarquitectura, biopsia líquida, organoides cerebrales a partir de células madre, comunicación entre automóviles), la nanotecnología tiene presencia clara en tres de ellas:

— Nanoarquitectura: se trata de conseguir materiales cuyas estructuras puedan ser adaptadas de forma precisa y que combinan enorme fortaleza con flexibilidad y extrema ligereza. Además de versatilidad, permiten hacer una arquitectura más sostenible.

— Biopsia líquida: detección del cáncer en su fase más temprana empleando nanomáquinas de secuenciación rápida del ADN.

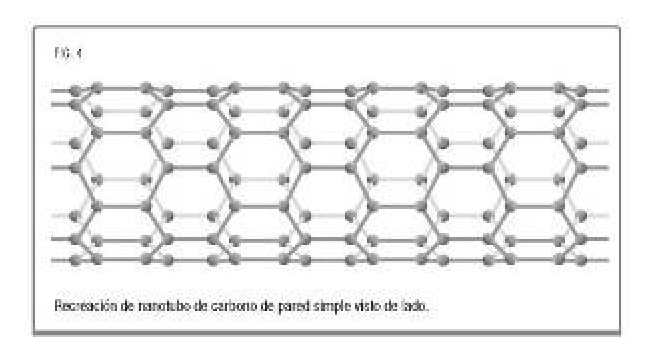
— Organoides cerebrales: nuevos métodos para hacer crecer grupos tridimensionales de neuronas vivas; podrían aclarar el misterio de enfermedades mentales, demencia y otros desórdenes neurológicos.



Sin embargo, la primera manipulación nanotecnológica de la historia no llega hasta 1989, cuando Don Eigler (IBM, Estados Unidos) dibujó con un microscopio STM las letras del logo de su empresa emplazando 35 átomos de xenón sobre un sustrato de níquel. Aparte de la acción propagandista, este hito es la demostración fehaciente de las hipótesis de Feynman. Entonces se tardó 22 horas, hoy no llevaría más de 15 minutos. Ese mismo año se fundó la primera compañía puramente nanotecnológica: Nanophase Technologies, la primera de las miles de empresas que existen en la actualidad.

En 1991 se dio un impulso notable a la investigación con nanotubos de carbono: Bethune, de IBM, e Iijima, de NEC, descubrieron y sintetizaron los nanotubos de carbono de pared simple (de una sola capa, figura 4). Asombrados por sus notables propiedades térmicas, electrónicas, mecánicas y conductivas, cientos de investigadores en todo el mundo dieron un gran empuje inicial, que hoy se asocia a la investigación en estos nanodispositivos, no solo en su caracterización, sino también en su funcionalización (uso para aplicaciones de todo tipo).

El gran empuje inicial dado a la nanotecnología a finales de la década de los 80 dio sus primeros frutos industriales en 1992, año en el que C.T. Kresge y sus colegas en la empresa Mobil Oil desarrollaron dos materiales catalíticos (aceleradores de reacciones químicas) nanoestructurados (MCM-41 y MCM-48), basados en matrices de nanoporos cilíndricos. A día de hoy se usan extensivamente en refinado de petróleo, tratamiento de aguas y administración de fármacos. Las aplicaciones se fueron diversificando poco a poco. En 1993, Moungi Bawendi y su equipo del MIT (Estados Unidos) aplicaron por primera vez la nanotecnología al diagnóstico de enfermedades. Asociaron QDs a determinadas moléculas presentes en tejidos enfermos, permitiendo el mejor diagnóstico y ubicación de enfermedades al emitir luz en determinadas condiciones. Se establecieron las bases del diagnóstico mediante nanopartículas, ya disponible hoy en día.



Recreación de nanotubo de carbono de pared simple visto de lado.

Mientras tanto, prosiguió la miniaturización en la escala microelectrónica, naciendo así la nanoelectrónica. En 1997, ingenieros de la compañía Lucent Technologies en Estados Unidos construyeron un transistor de silicio de 60 nm de longitud de puerta.

El final del siglo XX contempló pruebas de concepto muy significativas: los investigadores Wilson Ho y Hyojune Lee (Universidad de Cornell, Estados Unidos) formaron en 1999 por primera vez una molécula de $Fe(CO)_2$ a partir de sus átomos constituyentes mediante un proceso no químico (microscopio STM). Otra barrera que se derribó: en 2000, investigadores de la Universidad de Cornell extrajeron de una célula un motor biomolecular de 80 nm de ancho y le agregaron un rotor de metal para crear el primer motor nanomecánico. Este hito supuso la convergencia de materia orgánica (viva) con materia inorgánica (inerte) para generar un prototipo de máquina bionanotecnológica.

Estas llamativas pruebas de concepto alternaron con el provechoso establecimiento de técnicas de desarrollo y procedimientos de diseño para ser usados a largo plazo. En 2000, Chad Mirkin (Universidad Northwestern, Estados Unidos) inventó la *nanolitografía dip-pen* (DPN®), procedimiento capaz de construir nanoestructuras conjugando circuitos electrónicos y biomateriales en la escala nanoscópica, con múltiples aplicaciones. Se sigue empleando hoy en día.

CRONOLOGÍA DE UNA DÉCADA PRODIGIOSA

Una vez asentados los pilares de la nanotecnología, desde 2005 asistimos casi a diario a nuevos descubrimientos o invenciones que no dejan de sorprendernos:

2005: Erik Winfree y Paul Rothemund (Caltech, Estados Unidos) desarrollaron teorías para la computación basadas en ADN y algoritmos de autoensamblaje, en el que la computación está incluida en el proceso de crecimiento de nanocristales.

2006: James Tour y sus colegas (Universidad Rice, Estados Unidos) construyeron una nanomáquina molecular que emulaba a un coche a escala nanométrica (véase la imagen). Las ruedas estaban hechas con fullerenos C_{60}, que giraban sobre una superficie de oro en función de la temperatura, haciendo mover al coche como si de un vehículo convencional se tratase. El combustible era, simplemente, el aumento de la temperatura en la superficie. ¡Por encima de 300 °C se movía tan rápido que era imposible de controlar! Ese mismo año se desarrollaron las primeras nanopinturas antirralladuras en la industria del automóvil (DaimlerChrysler,

Estados Unidos). Con posterioridad se han desarrollado nanopinturas con muchas otras aplicaciones (desinfección, náutica, aeronáutica, antigrafiti, etc.).

2007: Angela Belcher y sus colegas (MIT, Estados Unidos) construyeron una batería híbrida químico-biológica, sustituyendo el ánodo (polo negativo) de una batería común de ion-litio por una estructura de nanohilos construida a partir de un virus inocuo para los humanos. La batería tenía las mismas prestaciones energéticas que las baterías recargables convencionales, con la ventaja de tener un procedimiento de fabricación de muy bajo coste y sin efectos negativos en el medio ambiente. Se abrió el campo a la captación y almacenamiento eficiente de energía basado en nanodispositivos.

2008: Irrumpieron las primeras nanoceldas de combustible, el inicio de la gran esperanza para eliminar la dependencia de los combustibles fósiles. Desde entonces se han desarrollado nanogeneradores capaces de recolectar y almacenar energía del medio ambiente, nanocélulas solares, células de almacenamiento de hidrógeno, etcétera.

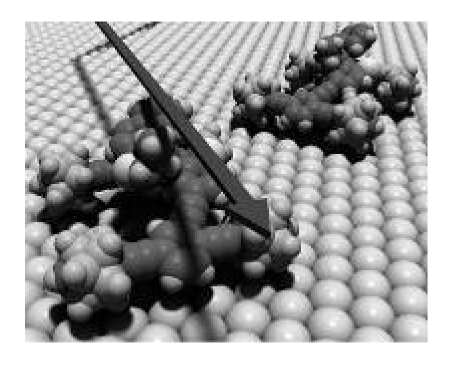
2009: Nadrian Seeman y sus colegas (Universidad de Nueva York, Estados Unidos) desarrollaron técnicas robóticas de autoensamblaje del mismo modo que lo hace el ADN: se generaron secuencias de ADN sintético en 3D, programadas para autoensamblarse en orden y orientación precisos. Este ejemplo demostró cómo, siguiendo los mecanismos existentes en la naturaleza (biomimetismo), se consigue avanzar en nanotecnología.

2010: IBM empleó una técnica de generación de patrones a nanoescala que, con una punta de varios nanómetros, fue capaz de tallar un detallado mapa nanoscópico del mundo en relieve ¡en tan solo 2 minutos y 23 segundos! Este tipo de actividades demostraron que es factible generar patrones y estructuras de hasta 10 nm para todo tipo de aplicaciones, ya sean electrónicas, ópticas o médicas.

2013: Investigadores de la Universidad de Stanford (Estados Unidos) desarrollaron el primer computador realizado con nanotubos de carbono.

2014: La revista *National Geographic Kids* consiguió un récord Guinness por «La Portada de Revista más Pequeña», gracias a la nanotecnología de IBM. La portada, de 11×14 µm, muestra a dos pandas gemelos. En paralelo, los esfuerzos como el de la oncóloga estadounidense Suzanne Topalian sirvieron y sirven para desarrollar tratamientos inmunitarios contra el cáncer en combinación con los sistemas nanotecnológicos que ofrecen un límite de detección 10 millones de veces más sensible que los métodos convencionales y una tasa de error de 2 por cada 10000 ensayos.

La lista de hitos no es completa, obviamente es imposible recogerlos todos y, lo que es más importante, no termina aquí. En cualquier noticiero, programa de radio o prensa de cualquier lugar del mundo, todos los días se pueden ver noticias vinculadas a la nanotecnología, relacionadas con la salud, la electrónica, la energía, la industria o los materiales. Forman parte ya de nuestra información diaria.



Reconstrucción digital que muestra dos de los «nanoautomóviles» creados por el equipo de James Tour, de la Universidad Rice, sobre una superficie de oro. Se indica con una flecha la ruta seguida por uno de ellos.

Con el comienzo del siglo XXI nació una nueva disciplina: la nanoelectrónica alternativa al silicio. En 2001, investigadores de IBM en Nueva York (Estados Unidos) y de la Universidad de Delft (Holanda) construyeron un circuito lógico usando nanotubos de carbono. Esto supone la convivencia de la nanoelectrónica de silicio proveniente de la miniaturización de la microelectrónica, con aquella construida a partir de nuevos nanodispositivos electrónicos. Esta convivencia se prevé que perdurará fructíferamente en las próximas décadas.

Se fue alcanzando poco a poco la madurez en las aplicaciones: en 2003, Naomi Halas y colaboradores (Universidad Rice, Estados Unidos) desarrollaron un método que, empleando nanopartículas de oro del tamaño adecuado, sirviera como plataforma para el diagnóstico y terapia de cáncer de mama sin el uso de biopsias invasivas, cirugía, quimioterapia o radioterapia. Emplearon mecanismos de direccionamiento biológico para fijar las nanopartículas a las células tumorales. Posteriormente, la absorción por las nanopartículas de determinadas longitudes de onda del espectro infrarrojo permite destruir las células tumorales por sobrecalentamiento *(hipertermia)*, sin afectar a las células sanas. Esta combinación de diagnóstico y terapia abrió un prometedor escenario en aplicaciones sanitarias, del que estamos aprovechándonos hoy en día.

El año 2004 se recordará en los anales de la historia de la ciencia por el aislamiento del material más asombroso conocido hasta este momento: el grafeno. Aislado a partir de grafito con un celofán por Andre Geim (n. 1958) y Konstantín Novosiólov (n. 1974) (Universidad de Manchester, Reino Unido), el grafeno es una lámina plana de átomos de carbono dispuestos de forma hexagonal (figura 5). Lo que asombra son las propiedades que posee, únicas en todo material natural o artificial existente. Sus características mecánicas lo convierten en el material conocido más fuerte, con extrema elasticidad, dureza y resistencia (200 veces la del acero), pero tremendamente ligero (pesa una sexta parte del acero) y más flexible que la fibra de carbono. En cuanto a sus propiedades eléctricas y ópticas, tiene una alta conductividad térmica y eléctrica, soporta la radiación ionizante, consume menos energía que el silicio en aplicaciones electrónicas, genera electricidad al iluminarse, etc. Por si fuera poco, puede autoenfriarse y autorrepararse. El grafeno, calificado ya como el material ideal o quimera, ha abierto un campo de posibilidades inmensas en el campo de los nanomateriales. Tal ha sido el efecto de la irrupción del grafeno, que el premio Nobel de Física de 2010 se otorgó a Geim y Novosiólov por sus revolucionarios descubrimientos acerca de este material, ¡de nuevo solo seis años después del descubrimiento!

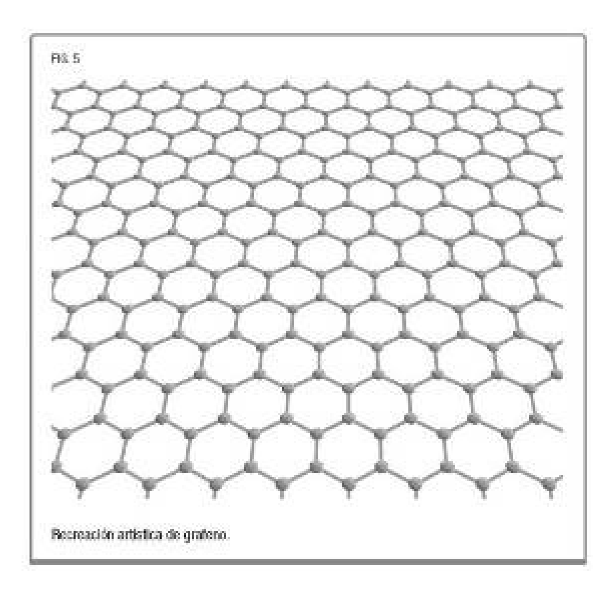


FIG. 5

Recreación artística de grafeno.

Hasta aquí han quedado descritos los comienzos. Aunque es difícil establecer cuándo una disciplina novedosa como la nanotecnología ha llegado a su madurez, consideramos que ya están firmemente asentados los pilares. Los efectos los estamos disfrutando día a día.

IMPACTO SOCIOECONÓMICO DE LA NANOTECNOLOGÍA

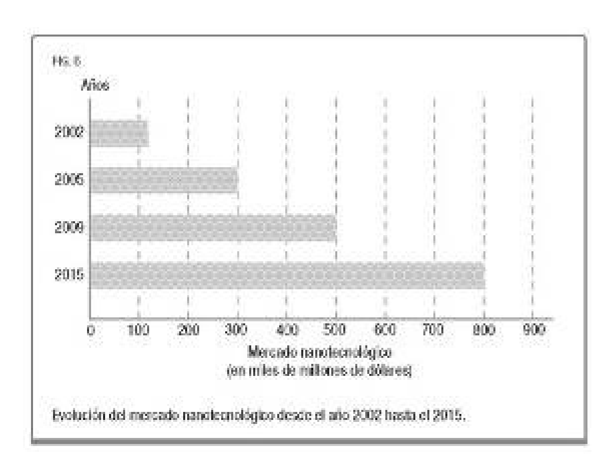
El comienzo del siglo XXI supuso un espaldarazo al desarrollo nanotecnológico. Ya ha habido en la última década del siglo XX suficientes demostradores que validan la nanotecnología en diversas aplicaciones, como para abordar con éxito el siguiente paso en el desarrollo tecnológico: la transferencia al mercado. Los productos de consumo basados en nanotecnología empezaron en el comienzo del milenio a invadir los mercados, gracias a su bajo coste y altas prestaciones: materiales ligeros para automóviles que resisten abolladuras y arañazos, pelotas de golf que no desvían su trayectoria, raquetas de tenis más rígidas (la pelota rebota más rápido), bates de béisbol con una mejor flexibilidad, calcetines y ropa antibacteriana, protectores solares transparentes, ropa antiarrugas y resistente a las manchas, cosméticos con actividad terapéutica, materiales autorreparantes, lentes resistentes a los arañazos, baterías de carga rápida para herramientas eléctricas inalámbricas, pantallas mejoradas para televisores, *smartphones* y cámaras digitales, nanopinturas, etc. A modo de ejemplo, en 2004 el jugador de tenis Roger Federer ganó el campeonato de Wimbledon por segunda vez usando una raqueta reforzada con nanotubos de carbono. Seguramente Federer hubiera ganado el título con su antigua raqueta, sin embargo, este hito supuso la irrupción de los nanomateriales en la industria del material deportivo. Es tal la inundación actual en el mercado de estos productos que difícilmente nos podrán abandonar, simplemente asistiremos a la introducción continuada y sostenida de otros nuevos.

Para entender bien la explosión de la nanotecnología en el siglo XXI, es necesario contemplar el posicionamiento de los gobiernos mundiales para potenciarla y extraerle el

mayor beneficio posible. Consciente del impacto de la revolución nanotecnológica, el presidente Bill Clinton lanzó en el año 2000 la Iniciativa Nanotecnológica Nacional (NNI, por sus siglas en inglés) para coordinar los esfuerzos de I+D y promocionar la competitividad de Estados Unidos en nanotecnología. El Congreso aprobó los estatutos de la NNI en 2003, estableciendo programas, agencias responsables, mecanismos de financiación y promoción de investigación en aspectos clave. En ese mismo año, el Gobierno británico encargó a una comisión que preparase un informe («Nanociencia y Nanotecnologías: Oportunidades e Incertidumbres», 2004) acerca de las repercusiones sanitarias, sociales, éticas y ambientales de la nanotecnología, siendo su primer intento de regulación gubernamental. En 2004, la Comisión Europea emitió la acción COM(2004)338 «Hacia una Estrategia Europea para la Nanotecnología», que propuso la institucionalización de la nanociencia y nanotecnología en Europa, a través de estrategias que unificaran la financiación de I+D en este campo. Desde entonces se considera la nanotecnología como un nicho esencial en todos los programas de la Comisión Europea. En 2008, el NNI lanzó las estrategias nanotecnológicas vinculadas al medio ambiente, salud y seguridad en la investigación. En 2012 se lanzaron las ligadas a nanosensores e infraestructura del conocimiento. A día de hoy se siguen estableciendo planes plurianuales en todas estas estrategias. Actualmente todos los países desarrollados o en vías de desarrollo tienen programas de soporte, apoyo y explotación de la nanotecnología.

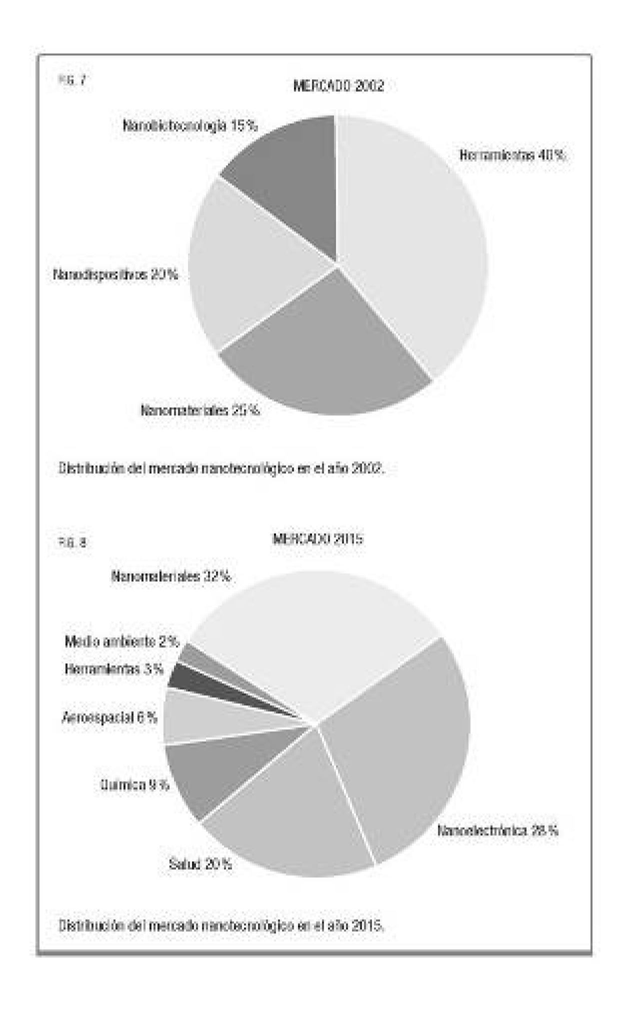
Sin embargo, la inercia de los sistemas educativos y el carácter multidisciplinar de la nanotecnología originaron cierto retraso en la implantación de estudios específicos en esta materia. Hasta 2004 no se estableció el primer programa de educación superior focalizado en la nanotecnología: el SUNY Albany College of Nanoscale Science and Engineering, en Estados Unidos. Hoy en día hay estudios y centros dedicados a la nanotecnología en muchas universidades en todos los países del mundo.

Aunque se ha dado suficiente información para ubicar al lector en el entorno científico-tecnológico y geopolítico en el que se ha desarrollado la nanotecnología, falta un parámetro esencial: el económico. Como se ha dicho en numerosas ocasiones, la tecnología es el principal motor de cambio de la economía. En este caso, la irrupción de la nanotecnología ha coincidido en el tiempo con la globalización de la economía, por lo que la revolución nanotecnológica también ha sido necesariamente globalizada. Desde que comenzaron a verse las posibilidades que las nuevas técnicas y soluciones ofrecían, las empresas, gobiernos y mercados comenzaron a posicionarse. La ya mencionada NNI, por iniciativa del presidente Bush, obtuvo 3630 millones de dólares para tomar una posición estratégica durante los años 2003-2006. En 2014, el presidente Obama otorgó 1500 millones de dólares, el 85% de los cuales corresponden a salud, ciencia básica, energía y defensa. La cantidad recibida por la NNI desde su creación ha sido de más de 21000 millones de dólares.



Evolución del mercado nanotecnológico desde el año 2002 hasta el 2015.

Desde sus orígenes, el mercado de la nanotecnología ha ido creciendo, ya sea por iniciativa pública o privada. Los datos son claros al respecto, como muestra la figura 6: en 2002, el mercado nanotecnológico movió en el mundo unos 110000 millones de dólares. El crecimiento ha sido constante hasta los 800000 millones de dólares de 2015. Las figuras 7 y 8 muestran también la distribución del mercado en sus diversos sectores en los años 2002 y 2015.



Distribución del mercado nanotecnológico en el año 2002.

Distribución del mercado nanotecnológico en el año 2015.

La perspectiva que en 2006 había de la evolución del mercado nanotecnológico ofrecía para el año 2015 unos números de vértigo: 2 millones de trabajadores en industria nanotecnológica y otros 5 millones en industrias auxiliares. El mercado para 2015 sería superior a un billón de dólares, aproximadamente el Producto Interior Bruto de un país medio como España. Esos números son equivalentes a los de una revolución tecnológica que a medio plazo podría cambiar el mundo, como en su día hicieron la revolución industrial, la revolución en el transporte o la inmersión en las tecnologías de la información y las comunicaciones.

Sin embargo, la crisis económica mundial surgida hacia 2007 afectó de lleno a los mercados financieros y mermó ciertamente el crecimiento del mercado nanotecnológico. Lejos de ser un inconveniente, esta ralentización permitió obtener sosiego y tener una perspectiva tranquila de los caminos que había que recorrer, racionalizando el mercado y ayudando a la convergencia entre la industria de productos nanotecnológicos y la de aplicaciones a la que se dirige. Probablemente se evitó una «burbuja nanotecnológica», es decir, invertir en todo aquello que tenga el prefijo «nano» como garante de ganancias a corto plazo, tal y como pasó con la burbuja «.com».

Coincidió la crisis financiera en el tiempo con la primera (y hasta ahora única) crisis de la industria nanotecnológica. Varios informes de gabinetes de salud laboral y medioambientales sembraron dudas sobre los posibles efectos adversos de la nanotecnología en trabajadores, usuarios y el medio ambiente. Se llegó a calificar la nanotecnología como nociva, levantando recelos en los agentes implicados, incluyendo a los grupos de inversión. Si bien esas dudas no están completamente aclaradas, se están extremando las precauciones para minimizar los posibles efectos negativos. Tales incertidumbres no han detenido el progreso industrial y, ahora mismo, existen más de 4000 empresas en el mundo dedicadas a la nanotecnología, excluyendo aquellas que la emplean indirectamente (industria auxiliar o de aplicaciones). Los países que más impulsan el mercado nanotecnológico son Estados Unidos, Japón, China y Alemania, destacando el auge de China, que viene creando entre 300 y 500 empresas por año.

Los informes de análisis para el futuro indican un fuerte crecimiento del mercado nanotecnológico, entre el 8 y el 20% anual hasta 2025. Se prevé un fuerte avance en la confluencia de la nanotecnología con la biotecnología, la tecnología de la información y las comunicaciones y la tecnología cognitiva (ciencia neuronal). Estas cifras y tendencias podrían verse modificadas sustancialmente en el caso de nuevos descubrimientos de alto impacto, sobre todo en el mercado energético. Si se encontrara una fuente nanotecnológica de energía limpia y barata, es fácil imaginar cómo revolucionaría los mercados. La historia de la tecnología está plagada de burbujas que han explotado por falsas expectativas, así como crecimientos económicos espectaculares como consecuencia de descubrimientos o invenciones simples. En el caso de la nanotecnología, hay tanto esfuerzo invertido y tantos agentes implicados que es impensable concebir el que no haya un futuro esperanzador.

Para completar la visión sociológica de la nanotecnología es necesario introducirse en el imaginario colectivo, en el que se vincula la nanotecnología con la ciencia ficción. Esta visión proviene de lo cerca que se perciben los avances científicos rompedores de todo aquello incomprensible, asombroso e incluso de naturaleza mágica. Eso ha ocurrido a lo largo de la historia en numerosas ocasiones y es fácil imaginar la impresión que se llevaría un antepasado nuestro si pudiera vernos hacer con un *smartphone* una gestión a través de internet. En el caso de la nanotecnología, son tales las expectativas que es fácil sucumbir a visiones futuristas o pronósticos apocalípticos.

La literatura y el cine han explotado muy bien esa dicotomía amparada en la nanotecnología, mitad deseo y mitad realidad. Por ejemplo, la película *Viaje alucinante* (Richard Fleischer, 20th Century Fox, 1966), narra el viaje fantástico al interior del cuerpo humano del submarino tripulado Proteus, que ha sido reducido de tamaño en el Centro de Miniaturización Estadounidense. La misión es disolver un trombo en el cerebro del único científico capaz de optimizar el difícil proceso de miniaturización. Más allá de la ciencia ficción que entretiene al espectador, contiene fielmente dos realidades: el interés de las potencias mundiales en usar la miniaturización como una herramienta poderosa y un objetivo de la nanomedicina, la posibilidad de que una nanomáquina pueda actuar sobre una lesión interna sin necesidad de intervención desde el exterior. Ya se han mencionado algunas pruebas de este concepto, por ejemplo, nanopartículas metálicas inoculadas en el cuerpo son dirigidas hacia células tumorales y las destruyen sin afectar a células sanas. Obviamente hay sensibles diferencias entre la terapia real y la presentada en la película, ¿o no tanto?

Lo que asombra en la ciencia ficción es la posibilidad de miniaturizar cosas, algo que ya se consideraba en las obras clásicas (*Los Viajes de Gulliver*, *Alicia en el País de las Maravillas*, etc.). Si bien la nanotecnología no es capaz de encoger objetos al modo que se presenta habitualmente, el avance en las técnicas de fabricación sí permite construir cosas cada vez más pequeñas. La cuestión es que cada vez más, con la gran cantidad de libros y películas que incorporan «detalles nanotecnológicos», se está viendo la nanotecnología como algo natural, ayudando a su conocimiento y socialización. Aunque en muchos casos se tomen licencias y realmente muestren ciencia ficción. Pero eso a lo mejor hoy, mañana puede ser que no.

Efectos y comportamientos propios de la nanoescala

Ya sea por miniaturización de máquinas y procesos existentes en la microescala o mediante la construcción a partir de átomos y moléculas, el hecho de que la nanotecnología se desarrolle en un rango de dimensiones muy pequeñas es lo que le imprime sus verdaderas características. Es sorprendente comprobar cómo un material va modificando sus propiedades a medida que se va fragmentando en porciones más pequeñas. Se van a ir modificando sus características ópticas (color), térmicas, mecánicas, magnéticas y eléctricas. Como norma general, veremos que la *reactividad* de los materiales, es decir, su capacidad

para reaccionar con otras sustancias, va a aumentar exponencialmente a medida que vamos acercándonos a lo que sería una simple agrupación de átomos o moléculas. En ese entorno próximo a las dimensiones atómicas, la física cuántica domina con sus extrañas leyes, los procesos mecánicos y químicos se ven alterados por las interacciones moleculares y, sobre todo, nos encontramos con una preponderancia de las superficies frente a los volúmenes. En cualquier caso, no es más que la naturaleza que se adapta a esa escala de dimensiones, dotando a las nanoestructuras de propiedades radicalmente distintas respecto a los materiales en la macroescala. Y esa adaptación de la naturaleza también la podemos usar en nanotecnología.

EFECTOS FÍSICOS, QUÍMICOS Y MECÁNICOS EN LA NANOESCALA

Las leyes de la física y de la química son universales. Es decir, se cumplen siempre, obedeciendo al comportamiento de la naturaleza. El hombre intenta entender la naturaleza valiéndose de la formulación de las leyes y su aplicación tecnológica. En el caso de la física en el ámbito nanoscópico, la mecánica cuántica es protagonista principal. En nuestra experimentación en el mundo macroscópico se nos muestra habitualmente el valor promedio de una propiedad. En el nanomundo la física clásica no puede interpretar los resultados y propiedades que se observan, porque hablamos de fenomenología asociada a un grupo reducido de átomos, en los que se verifican las leyes de la física cuántica. Vamos a presentar diversos efectos cuánticos, químicos y mecánicos que están presentes de forma habitual en la nanotecnología.

Efectos cuánticos en la escala nanométrica

La física cuántica surge cuando no es posible una explicación satisfactoria completa de las propiedades físicas desde el punto de vista de la física clásica. Los primeros resultados (según Max Planck) demostraron que los estados de energía están cuantificados (son discretos) y que existe una dualidad onda-corpúsculo, que históricamente fue primero demostrada para la radiación electromagnética. Desde las primeras teorías sobre la naturaleza de la luz (siglo XVII) se debatió si esta estaba compuesta de partículas (Newton) o era una onda (Huygens). A principios del siglo XX quedó demostrado que la luz presenta ambos comportamientos. La dualidad onda-corpúsculo se verifica tanto para las partículas atómicas (electrones, protones, neutrones, etc.) como para el resto de los cuerpos: son al mismo tiempo partículas y ondas (De Broglie). Pero como la longitud de onda de la materia es proporcional a la *constante de Planck* $h = 2\pi \; 1{,}06 \cdot 10^{-34}$ J· s, e inversamente proporcional a la masa y velocidad de la partícula, las longitudes de onda de los cuerpos macroscópicos son tan pequeñas que no se ponen de manifiesto. No ocurre lo mismo para las partículas atómicas por lo que, en cada situación, alguno de estos dos aspectos (onda o partícula) es predominante, pero ambos hay que tenerlos siempre presentes para una descripción completa de los fenómenos físicos.

La naturaleza ondulatoria de la materia viene descrita por la *ecuación de Schrödinger*, en la que se describe el movimiento de una partícula a través de una función de onda, que

expresa la probabilidad de encontrar la partícula en una posición del espacio. La ecuación de Schrödinger es de difícil resolución, pero da explicación a los efectos que la física cuántica tiene en la nanotecnología y que repasamos a continuación.

Efecto túnel. Resultado sorprendente de la física cuántica según el cual una partícula cuántica (un electrón, por ejemplo) puede atravesar una *barrera de potencial* de energía superior a la de la propia partícula. Este efecto es inexplicable desde la física clásica. Como consecuencia del comportamiento ondulatorio, parte de la onda incidente sobre la barrera es reflejada y parte es transmitida. La resolución de la ecuación de Schrödinger dice que existe una cierta probabilidad de encontrar dicha partícula al otro lado de la barrera de potencial. Ya se ha dicho que este efecto es fundamental para el funcionamiento del microscopio STM, instrumento clave en nanotecnología. Su funcionamiento está basado en la transición por efecto túnel de electrones entre la muestra y el extremo metálico de la sonda de medida.

Principio de incertidumbre (Heisenberg). No es posible conocer con exactitud ciertos pares de magnitudes para una misma partícula (velocidad y posición, tiempo y energía, entre otros). No será posible resolver exactamente las ecuaciones que hagan referencia a nanoestructuras, especialmente a las interfases entre distintos cuerpos o materiales.

Principio de exclusión (Pauli). Dos electrones del mismo sistema cuántico no pueden tener el mismo estado de energía. En un átomo aislado los electrones se ordenan en estados cuánticos discretos, verificando los principios de mínima energía y de exclusión. Los electrones de las capas internas están muy fuertemente ligados al núcleo, por lo que las propiedades eléctricas y químicas de un átomo vienen fundamentalmente determinadas por los electrones de la última capa. Al acercarse unos átomos a otros, los estados de energía se desdoblan (cambian ligeramente) para que se verifique el principio de exclusión de Pauli. Los nuevos estados energéticos son tan numerosos y próximos entre sí que se pueden tratar como un continuo, originándose *bandas de energía*, propias de cada material. La forma y posición de las bandas de energía confieren al material sus características ópticas, mecánicas y eléctricas, fundamentando la física de estado sólido. Así, por ejemplo, la separación entre dos bandas determinadas (las llamadas de *conducción* y de *valencia*) determina si un material es conductor (ambas bandas están solapadas), semiconductor (ligeramente separadas) o aislante (muy separadas). El comportamiento y reactividad de los materiales en la nanoescala dependerá en gran medida de sus bandas de energía, siendo fundamental su análisis y estudio para entender el comportamiento de agrupaciones de átomos (nanopartículas) y nanoestructuras (nanotubos, nanohilos, etcétera).

Efecto Casimir. Dos placas paralelas muy grandes respecto a la distancia que las separa se ven sometidas a una fuerza atractiva, debido a que la presencia de las placas altera el valor esperado del vacío para la energía del campo electromagnético cuantizado. La intensidad de la fuerza cae rápidamente con la distancia, pero a nivel nanométrico es tan fuerte que se

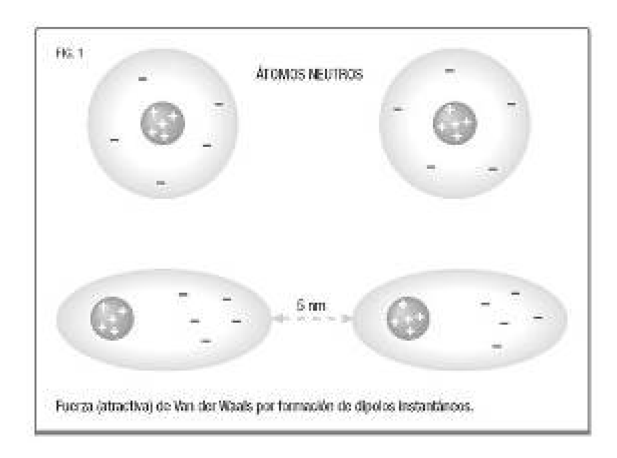
convierte en la fuerza dominante entre dos conductores neutros (en una separación de 10 nm, produce el equivalente de 1 atmósfera de presión, 101,3 kPa).

Enlaces químicos y fuerzas moleculares

Los enlaces químicos unen a los átomos para formar moléculas o estructuras de estado sólido. Dichos enlaces pueden ser *iónicos* (fuerte atracción coulombiana originada por cesión y captación de electrones; generan sustancias aislantes), *covalentes* (compartición de electrones entre los átomos; según lo fácil que sea romper el enlace, el material será aislante o semiconductor) o *metálicos* (los átomos forman una red conductora a la que ceden electrones de la última capa, formando una nube de gas electrónico).

En nanotecnología, las estructuras pueden estar formadas por muy pocos átomos, que se pueden presentar de forma individual o en grupos, como agregados o aglomerados que pueden alcanzar tamaños superiores a 100 nm. Estos materiales se pueden manejar en forma de polvo, en suspensión líquida, o en forma de gel, entre otras. Las fuerzas que cohesionan los nanomateriales son mayoritariamente fuerzas moleculares, conocidas genéricamente como *fuerzas de Van der Waals*, que, en ausencia de otras fuerzas, imponen su régimen en la nanoescala, haciendo el nanomundo más «pegajoso».

Las fuerzas de Van der Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas de corto alcance entre moléculas, o entre partes de una misma molécula, distintas a aquellas debidas a enlaces químicos. Como las moléculas no tienen carga eléctrica neta, a consecuencia de la dinámica cuántica, se puede producir una distribución en la que haya mayor densidad de electrones en una región que en otra, por lo que aparece un dipolo momentáneo. Cuando dos de estas moléculas polarizadas y orientadas convenientemente se acercan lo suficiente entre ambas, puede ocurrir que las fuerzas eléctricas atractivas sean lo bastante intensas como para crear uniones intermoleculares (figura 1). Así, aunque estos átomos sean eléctricamente neutros, e incluso escasamente reactivos, pueden atraerse entre sí (en ausencia de cualquier otra interacción) debido a estas fuerzas e incluso condensarse en sólidos aunque no exista enlace químico entre las partículas. El término incluye la fuerza entre dos dipolos permanentes *(fuerzas de Keesom)*, entre un dipolo permanente y uno inducido *(fuerzas de Debye)*, o entre dos dipolos inducidos instantáneamente *(fuerzas de dispersión de London)*. Las fuerzas de Van der Waals son relativamente débiles comparadas con los enlaces químicos atómicos, pero se incrementan con el tamaño de las moléculas y desempeñan un papel fundamental en la química *supramolecular* y en la nanotecnología. Todas las fuerzas intermoleculares en la nanoescala dependen de la orientación relativa de las moléculas. Las interacciones de inducción y dispersión son siempre atractivas, sin importar su orientación, pero el signo de la interacción cambia con la rotación de las moléculas. Esto es, la fuerza electrostática puede ser atractiva o repulsiva, dependiendo de la orientación mutua de las moléculas.



Fuerza (atractiva) de Van der Waals por formación de dipolos instantáneos.

Como consecuencia de estas fuerzas atómicas y moleculares, desde el punto de vista de la reactividad química, esta aumenta considerablemente al acercarnos a las dimensiones nanométricas.

Efectos mecánicos en la nanoescala

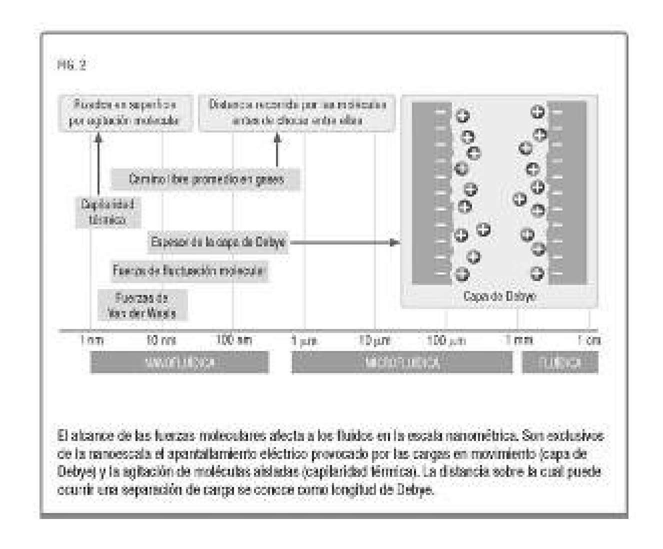
El comportamiento mecánico de los materiales en la nanoescala es muy diferente al que se observa para el mismo material en la escala visual. Aspectos como la fragilidad, viscosidad, adherencia, fricción, torsión, elasticidad, etc., cambian drásticamente a medida que vamos disminuyendo el tamaño de la muestra, porque las características mecánicas de un material cristalino dependen del tamaño de su grano. En un metal macroscópico, ese tamaño de grano es de aproximadamente una micra. En metales nanocristalinos de alta densidad con un tamaño de grano promedio inferior a 100 nm, la elongación extensible y la ductilidad son limitadas y la deformación plástica es prácticamente imposible. Las actividades de *dislocación* (deformación y maleabilidad) disminuyen también con el tamaño de grano. En general, la manipulación y comportamiento mecánico se hacen más complejos en la nanoescala, siendo la rigidez de las nanoestructuras su característica fundamental.

Si nos referimos a la interacción entre sólidos y fluidos (ya sean líquidos o gases), también la nanoescala nos trae propiedades muy peculiares. La dinámica de fluidos se ve tan influenciada por la interfase entre el fluido y el sólido que lo confina, que origina una nueva disciplina: la *nanofluídica*. Aunque un sistema fluídico nanométrico tenga componentes equivalentes a un sistema macroscópico (nanocanales, nanoaberturas, nanoválvulas, nanodepósitos, nanobombas, nanotubos, etc.), el comportamiento del fluido se ve afectado por ciertos efectos de la nanoescala, resumidos en la figura 2.

Los fluidos en la escala nanométrica se ven afectados por el alcance de las fuerzas moleculares. El apantallamiento eléctrico provocado por las cargas en movimiento (capa de Debye) y la agitación de moléculas aisladas (capilaridad térmica) son exclusivos de la nanoescala. La longitud de Debye es la distancia sobre la cual puede ocurrir una separación de carga.

La *capa de Debye* es originada por cargas (electrolitos) en movimiento. El espesor de la capa de Debye para la mayoría de los líquidos cae en el rango nanométrico, por lo que se va a observar con frecuencia esta ionización de los canales por los que fluyen líquidos con carga eléctrica.

Desde un punto de vista general, se observa un incremento de la viscosidad junto a paredes, modificando las propiedades termodinámicas y la reactividad química en la interfase sólido-líquido. Además de este aumento de la viscosidad aparente, al aumentar la superficie respecto al volumen, la tensión superficial se hace significativa, por lo que el flujo de líquidos es laminar (será difícil mezclar dos líquidos, pues se dispondrán en dos láminas, una sobre otra, con mínimas turbulencias). La longitud de la capilaridad térmica está asimismo por encima del nanómetro, apareciendo rizados en la superficie de los nanofluidos por agitación molecular. Además, hay pocos efectos inerciales, observándose que la evaporación es muy rápida en comparación con la macroescala.

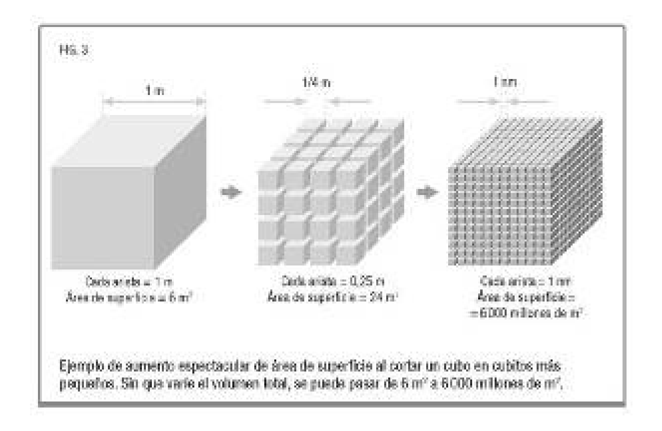


El alcance de las fuerzas moleculares afecta a los fluidos en la escala nanométrica. Son exclusivos de la nanoescala el apantallamiento eléctrico provocado por las cargas en movimiento (capa de Debye) y la agitación de moléculas aisladas (capilaridad térmica). La distancia sobre la cual puede ocurrir una separación de carga se conoce como longitud de Debye.

EFECTOS DE LA REDUCCIÓN EN LA ESCALA

Además de los efectos físicos, químicos y mecánicos que tienen lugar en la escala nanométrica, hay otro efecto fundamental que caracteriza el nanomundo: la mayor influencia de las superficies. Este efecto se pone de manifiesto a medida que vamos reduciendo el tamaño de una estructura, ya que va aumentando la relación existente entre la superficie de la estructura y su volumen (figura 3). Esta es una cuestión meramente geométrica, pero que tiene importancia capital en nanotecnología, porque los átomos de la superficie de una estructura están en un ambiente físico-químico muy diferente a los del interior. El motivo es que están expuestos al vacío e interactúan más fácilmente con los átomos del material del entorno. En general, los átomos de la superficie tienen más libertad para vibrar y pueden realizar mayores excursiones desde su posición de equilibrio, lo que puede provocar cambios en la nanoestructura. Además, la estructura atómica de la superficie suele ser diferente que en el interior del material, ya que tienen menos átomos

vecinos. Como consecuencia, cuando la proporción de átomos en la superficie es elevada se producen cambios importantes en el comportamiento de los materiales respecto al que tienen a escala macroscópica. El principal efecto que se observa a medida que vamos reduciendo las dimensiones de una nanopartícula o nanoestructura es que se van haciendo cada vez más reactivas. El ejemplo más claro de este comportamiento lo tenemos en el oro, un metal prácticamente inerte, poco reactivo, y que apenas reacciona con ninguna sustancia. Sin embargo, cuando disminuimos el tamaño de las partículas de oro por debajo de 100 nm, sus propiedades (ópticas, magnéticas, mecánicas, etc.) empiezan a cambiar drásticamente y su reactividad aumenta, reaccionando químicamente con otras sustancias. De hecho, se convierte en un potente catalizador de diversas reacciones químicas y su reactividad con materia viva (bacterias) le confiere un gran protagonismo en aplicaciones biomédicas. Por debajo de los 10 nm los efectos cuánticos comienzan a ser muy marcados y para partículas de diámetro <10 nm (aproximadamente 50000 átomos), los electrones de las capas externas de los átomos manifiestan su energía discreta, por lo que el modelo de bandas de energía deja de ser útil para describir su comportamiento.



Ejemplo de aumento espectacular de área de superficie al cortar un cubo en cubitos más pequeños. Sin que varíe el volumen total, se puede pasar de 6 m² a 6000 millones de m².

MENOS VOLUMEN, MÁS SUPERFICIE

Para demostrar el efecto de aumento relativo de superficie a medida que disminuimos el volumen de un cuerpo, hagamos unos cálculos simples. Para no complicarlos innecesariamente, consideremos el caso de una estructura cúbica, formada por n átomos en cada arista del cubo. Si los átomos están distribuidos regularmente, dicha estructura tendrá n^3 átomos. Es relativamente fácil determinar el número de átomos que hay en la superficie del cubo, sabiendo que en cada cara hay n^2 átomos. Teniendo en cuenta que los n átomos en cada arista están compartidos por dos caras y el átomo de cada vértice es compartido por tres caras, sabiendo que el cubo tiene 6 caras, 12 aristas y 8 vértices, el número total de átomos en la superficie del cubo es $6n^2–12n–8$.

El cubo más pequeño

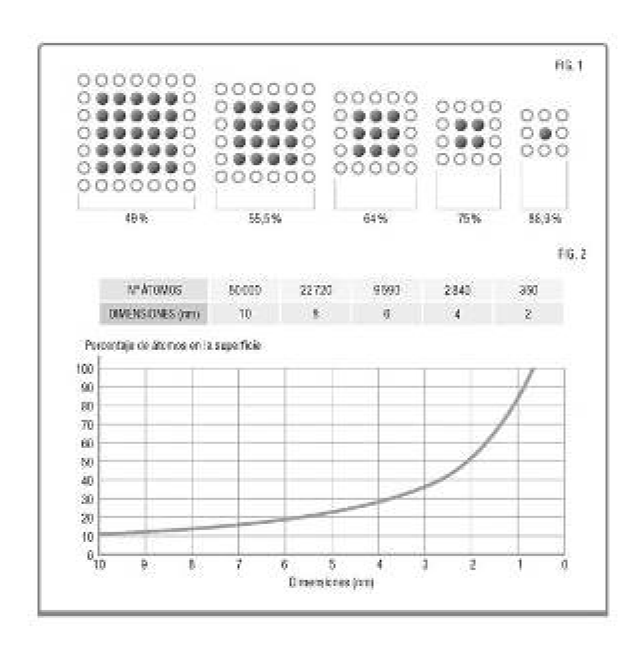
Si tomáramos, por ejemplo, un cubo perfecto del tamaño de un grano de sal, con $n=10^6$ átomos en cada arista, el porcentaje de átomos en la superficie sería solo de un 0,0006% sobre el total de átomos. Este ejemplo representativo del mundo macroscópico indica que el número de átomos en la superficie es relativamente despreciable frente al número total de átomos. A medida que vamos disminuyendo el número de átomos en la arista, el porcentaje de átomos en la superficie va aumentando, tal y como se aprecia claramente en la tabla. El cubo de menor tamaño que podríamos hacer emplearía 3 átomos por arista, lo cual supone un cubo de 27

átomos, de los cuales 26 están en la superficie y solo 1 está en el interior, lo que supone un 96,3% de átomos en la superficie. Por tanto, cuando se va reduciendo el tamaño de la partícula, la superficie va adquiriendo mayor importancia.

n	10^6	10^4	1000	100	50	30	20	10	5	3
Átomos totales	10^{18}	10^{12}	10^9	10^6	125 000	27 000	8 000	1 000	125	27
Átomos en la superficie	$5,99\cdot10^{12}$	$5,9800\cdot10^{8}$	$5,980\cdot10^{6}$	58 800	14 400	5 048	2 168	488	98	26
% superficie	0,0006	0,06	0,6	5,9	11,5	18,7	27,1	48,8	78,4	96,3

El crecimiento de la razón perímetro a superficie

La mayoría de las nanopartículas se encuentran en promedio en el rango de valores de n entre 100 y 10, lo cual supone un rango de razón superficie a volumen de entre un 5,9 y un 48,8%. Realmente esa razón puede llegar a ser de hasta un 70% para estructuras muy pequeñas, de hasta 6 átomos por arista. La figura 1 es una simplificación al caso de dos dimensiones de este efecto, realmente simple de entender. Las circunferencias son los átomos en la periferia y los círculos son los átomos en el interior. La razón perímetro a superficie, que de forma cualitativa es equivalente a la anterior superficie a volumen, crece cuadráticamente a medida que se reduce el número de átomos en cada lado. En la representación de dicha figura se muestra el porcentaje de átomos en la periferia respecto al total de átomos (átomos perímetro/átomos totales)×100. Otra forma de entender estos números la tenemos si consideramos que en 1 nm podemos encontrar desde dos átomos de uranio (distancia entre átomos de 0,4 nm) hasta 10 de hidrógeno (distancia entre átomos de 0,1 nm). Suponiendo un caso intermedio, en una esfera de metal de 2 cm de diámetro, solo 1 de cada 10 millones de átomos está en la superficie. Para el mismo metal, una partícula de 10 nm de diámetro tiene el 10% de átomos en la superficie y por debajo de 2 nm los átomos de la superficie son más del 50%. En la tabla de la figura 2 se expone de forma aproximada el número de átomos en función del diámetro de la nanopartícula. En la gráfica de dicha figura se observa claramente el rápido crecimiento del porcentaje de átomos en la superficie a medida que decrece el tamaño de la nanopartícula. Curiosamente, este efecto se mantiene aunque tengamos cantidades macroscópicas de nanopartículas.



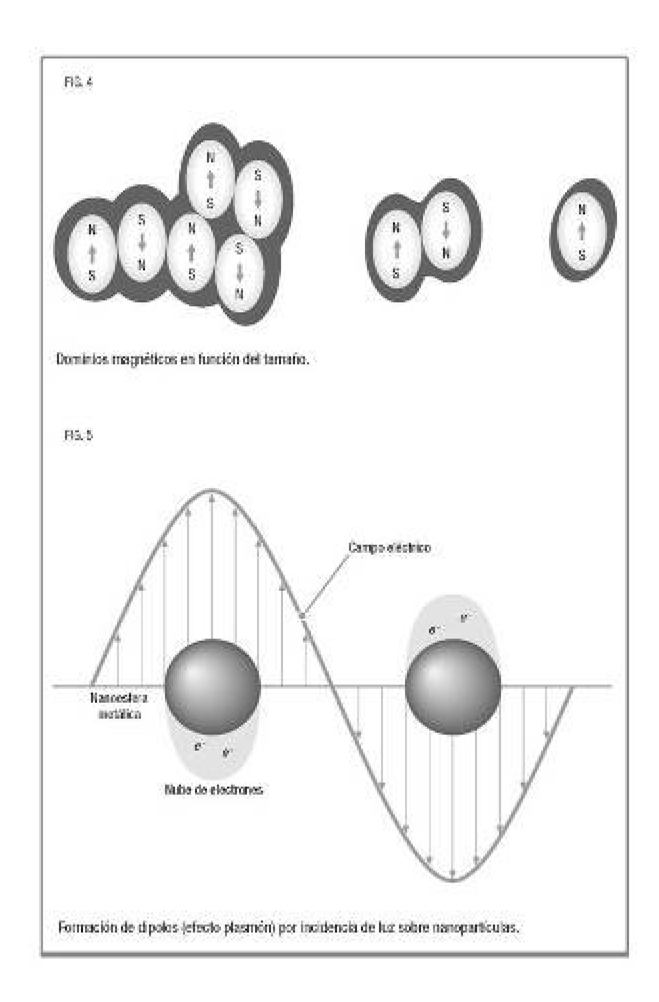
Un caso de particular interés hace referencia a la modificación de las propiedades magnéticas cuando se aumenta la relación superficie/volumen en nanopartículas. Este aumento introduce asimetría en la superficie, que origina cambios en la estructura electrónica de sus átomos, afectando a las bandas de energía. La causa física del magnetismo en los materiales es debida a los dipolos atómicos magnéticos, resultantes de dos contribuciones: el movimiento orbital del electrón sobre el núcleo y el momento de *espín* (rotación) del dipolo magnético, mucho más fuerte y de naturaleza cuántica. El *momento magnético* de un átomo es la suma neta de todos los momentos magnéticos de los electrones individuales, que tienden a cancelarse para reducir la energía neta. Así, en átomos con orbitales electrónicos completamente llenos, el momento magnético normalmente se cancela por completo y solo los átomos con orbitales semillenos tienen un momento magnético, cuyo valor depende del número de electrones impares. La materia se organiza constituyendo *dominios magnéticos* (zonas localmente magnetizadas) con alineamientos magnéticos opuestos, lo que origina una magnetización global nula. En los materiales magnéticos (como el hierro) hay una fuerte interacción entre los átomos, que alinean sus dipolos magnéticos para producir magnetización macroscópica. En tal caso, los dominios se alinean en el mismo sentido ante un campo magnético externo. Por una mera cuestión de dimensiones, el número de dominios magnéticos en el material disminuye con la reducción del tamaño, hasta el punto de encontrar nanoestructuras con dimensiones inferiores a 100 nm con un único dominio magnético, tal y como se muestra en la figura 4. Como consecuencia, las nanopartículas de hierro se magnetizan completamente, siendo la fuerza magnética más potente que cualquier imán macroscópico, por debajo de 3 nm.

Este efecto también puede explicarse por la modificación en los orbitales de los electrones de los átomos de la superficie, respecto a los átomos del interior. Por ejemplo, existe para el hierro, el cobalto y el níquel una mejora de los momentos magnéticos por átomo de un 10 a 30 % cuando están en la superficie. Así, el magnetismo aumenta considerablemente al disminuir el tamaño de la nanopartícula. Incluso algunos metales no magnéticos (como el rodio) se vuelven magnéticos a escala nanométrica.

La relación superficie-volumen también afecta a las propiedades ópticas de un material. En materiales metálicos, la absorción de energía de los fotones se debe a que la vibración electromagnética de estos hace oscilar a la nube de electrones a ciertas frecuencias, en lo que se conoce como *oscilación de plasma* o *efecto plasmón*. Estas oscilaciones dan lugar a dipolos, ya que los núcleos permanecen fijos, tal y como se muestra en la figura 5. Las longitudes de onda no absorbidas atraviesan o se reflejan en la muestra y son las que se ven y dan el color a la sustancia. Al tratarse de un efecto mayoritariamente superficial, se pondrá más de manifiesto en las nanoestructuras, por la gran cantidad de átomos cercanos a la superficie. La forma y tamaño de la nanoestructura afecta a la oscilación de los electrones y por tanto a la radiación absorbida y al color de la nanoestructura. Así pues, habrá una variación del color a medida que reducimos el tamaño de la estructura.

Por tanto, el paso de la materia a la dimensión nanométrica trae consigo un cambio en las propiedades físicas y químicas respecto a las de los mismos materiales a escalas más

grandes. Por ese motivo, los nanomateriales se llegan a considerar como nuevos productos químicos diferentes a su materia de origen y se pueden utilizar para desarrollar nuevos materiales, confiriéndoles propiedades mejoradas y específicas propias de la dimensión nanométrica.



BIOMIMETISMO: LA NATURALEZA COMO FUENTE DE INSPIRACIÓN PARA LA NANOTECNOLOGÍA

La naturaleza nos lleva mucha ventaja. La evolución, mediante cuidadosos procesos de selección natural, ha ido transformando a sucesivas generaciones de seres vivos para que se adapten mejor al medio en el que viven. Millones de años, con incontables experimentos de prueba y error, han desembocado en sorprendentes resultados que nos deben servir de inspiración, también en el ámbito de la nanotecnología. La idea principal reside en que la naturaleza, imaginativa por necesidad, ya ha resuelto muchos de los problemas con los que lidia la tecnología. El *biomimetismo* es un enfoque de innovación que busca soluciones sostenibles a problemas humanos emulando patrones y estrategias de la naturaleza que han persistido durante largo tiempo. Hay que seguir un proceso de adaptación para transcribir la información de la biología a una equivalencia válida en tecnología, teniendo en cuenta

que la naturaleza nos gana en diseño y que la tecnología dispone de muchos recursos materiales.

Históricamente encontramos muchos ejemplos de biomimetismo en tecnología: el anclaje de piezas en la torre Eiffel se inspira en el fémur de los mamíferos, los planeadores toman sus estructuras alares de las aves, los submarinos copian la hidrodinámica de las ballenas, y un enorme etcétera. En la última mitad del siglo XX, se extendió el biomimetismo también a las formas de organización comunitaria y al procesado de información. En nanotecnología hay dos estrategias para explotar el biomimetismo: observar soluciones nanoscópicas en seres vivos, e implementar soluciones nanotecnológicas inspiradas en naturaleza viva no necesariamente nanoscópica. Vamos a ver distintos ejemplos de ambos casos y qué enseñanzas podemos extraer.

ORGANIZACIÓN DE POBLACIONES: TÉCNICAS DE ENJAMBRE

La naturaleza no solo inspira soluciones nanotecnológicas a partir de estructuras morfológicas nanoscópicas presentes en algunos seres vivos. También inspira modos de comportamiento, por ejemplo el vínculo que relaciona a miembros de la misma especie que viven en comunidad. En el caso de seres vivos con muy baja especialización, por ejemplo la hormiga, la comunidad pervive gracias al seguimiento de un conjunto de tareas muy simples y un liderazgo compartido: es lo que se conoce como *técnicas de enjambre*. En una comunidad de abejas u hormigas, las tareas complejas se realizan sin que haya un miembro que asuma el liderazgo. Todos los elementos de la comunidad trabajan juntos para lograr un objetivo común. Aunque haya ciertas jerarquías dentro del mismo enjambre (por ejemplo hormigas obreras, soldados y reina), todos los miembros de la misma jerarquía operan de manera solidaria. Esta forma de operar se muestra altamente eficiente, hasta el punto que se toma como ejemplo de modo de operación de sistemas cuyos componentes tienen posibilidades de autonomía limitada. En tecnología, se emplean las técnicas de enjambre para el diseño de sistemas de control distribuido entre los componentes del mismo. La operación del sistema no la realizan sus componentes con la supervisión de un controlador, sino que el control de la operación lo toman los mismos elementos.

¿Qué tiene que ver esto con la nanotecnología?

Piénsese en una máquina automática de dimensiones nanoscópicas que realice una misión específica para la cual ha sido diseñada: un *nanorrobot*. Imagínese ahora el siguiente escenario: tenemos en el interior de un cuerpo humano un conjunto de nanorrobots que están buscando células cancerosas para eliminarlas. Un nanorrobot de este tipo todavía no existe, pero cuando hayamos avanzado lo suficiente para que exista, será necesariamente una máquina muy simple. Si pensamos en lo que necesitaría un nanorrobot de este tipo como bloques básicos: un motor que le permita moverse, una célula de combustible, un agente detector de las células cancerosas, un agente que las elimine, un comunicador entre nanorrobots y con el exterior, un controlador externo, y una unidad central para tomar decisiones, es evidente que encerrar todo eso en un artilugio de dimensiones nanométricas requerirá un trabajo excepcional. Como consecuencia de esto, está claro que será una máquina muy simple, algo parecido a una hormiga. Así, si el objetivo común de los nanorrobots es eliminar las células tumorales, el control de la operación tiene que estar distribuido entre los propios nanorrobots, que tendrán capacidades muy limitadas, pero que podrán llevar a cabo la tarea entre todos, utilizando las técnicas de enjambre.

El algoritmo «inteligencia de enjambre»

La idea es que los robots sean capaces de actuar de manera autónoma, coordinándose entre ellos para conseguir un objetivo común, sin necesidad de un líder o inteligencia central que los guíe. Tienen que estar

organizados con una «inteligencia de enjambre», con un algoritmo que permita la colaboración sin necesidad de instrucciones a cada instante. Estos enjambres robóticos abren muchas puertas de gran interés, ya que permiten buscar soluciones a tareas complicadas mediante un conjunto de robots sencillos.



En la imagen superior, enjambre de robots del modelo Kilobot, con los que se ha trabajado en la Universidad Harvard (Estados Unidos).Abajo, manada de robots del modelo Colias, sobre los que se ha trabajado en las universidades de Lincoln (Reino Unido) y Tsinghua (China).

Flor de loto

La flor de loto tiene un lugar preponderante en la cultura oriental. De entre sus propiedades, la más llamativa para los investigadores es el carácter hidrofóbico de sus hojas. Al caer agua sobre ellas, las gotas que se forman no son capaces de adherirse y, al resbalar por la superficie de las hojas, arrastran con ella la suciedad que puedan encontrar en su camino, haciendo así una función de autolimpieza (véase la imagen superior de la página contigua). Por ese motivo, las hojas de loto siempre tienen una apariencia muy lustrosa.

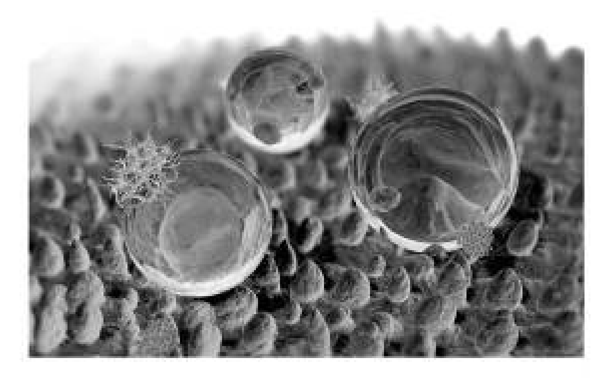
El motivo por el que el agua no se adhiere a la hoja reside en que, en su superficie, hay pequeñas protuberancias micrométricas recubiertas con nanocristales hidrófobos cerosos. Cuando el agua se sitúa sobre las protuberancias, el aire atrapado entre estas sostiene la gota de agua, que se mantiene íntegra por la tensión superficial del líquido y la acción de los nanocristales. Este equilibrio depende de las características del líquido, del tamaño de sus gotas y de otros parámetros. Fabricando artificialmente las rugosidades mediante *nanopatrones* de dimensiones adecuadas se puede disminuir la adherencia para conseguir el

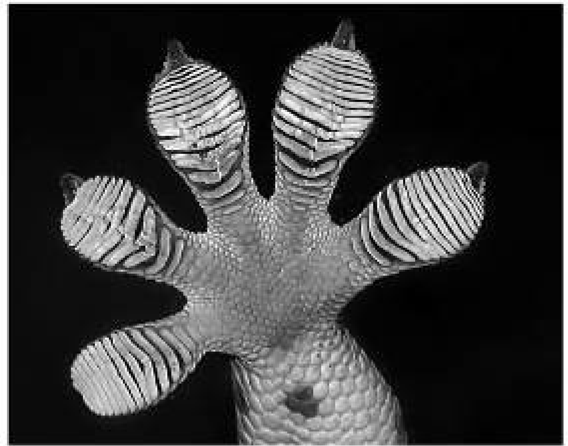
efecto de autolimpieza que caracteriza a la hoja de loto. La elección de los parámetros no es en absoluto evidente, y de hecho en ocasiones es necesaria la implementación de estructuras jerárquicas para disminuir aún más la adherencia.

La aplicación más inmediata de este proceso es generar materiales autolimpiables o prendas textiles que no se puedan mojar ni manchar.

Pata de salamanquesa

Todo el mundo ha visto alguna vez a una salamanquesa trepar por una pared vertical, incluso reptar por el techo sin caerse. Si ha tenido curiosidad y la ha intentado atrapar, habrá notado cómo se pega a la pared, pudiendo quedar boca abajo incluso con un dedo de una pata. Esta habilidad la han desarrollado el millar de especies de esta familia de lagartos, los gecónidos, con el fin de llegar a un mayor número de espacios y poder alcanzar más cantidad de su alimento favorito: los insectos. Y lo hacen subiendo con tremenda agilidad, corriendo a una velocidad de hasta un metro por segundo, incluso en materiales como el vidrio cuidadosamente pulido.

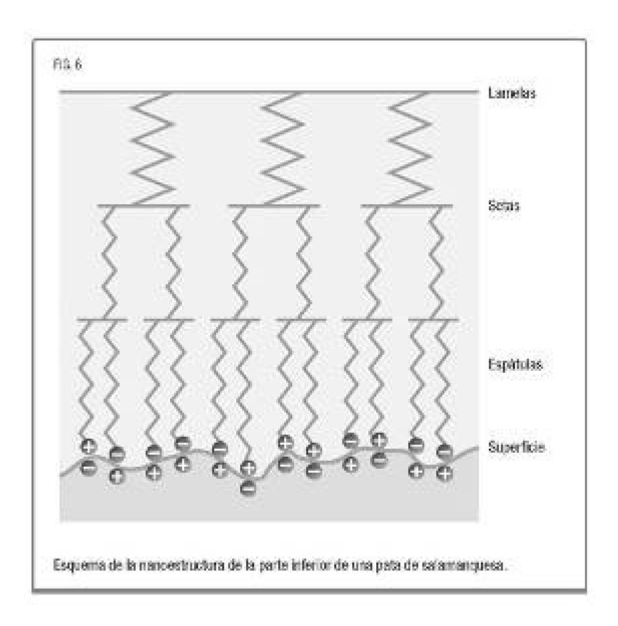




En la imagen superior, hoja de la flor de loto. Gracias a sus micro y nanoestructuras, estas hojas son hidrofóbicas, y las gotas de agua no logran adherirse, resbalando por la superficie y arrastrando con ellas la suciedad.Abajo, parte

inferior de pata de un lagarto tokay. Los gecónidos como este presentan micro y nanoestructuras que les permiten reptar por las paredes o el techo sin caerse.

Aristóteles ya se interesó en el mecanismo que les permite conseguir esta adherencia. Desde entonces se han realizado muchas hipótesis (minigarras, ventosas, púas, sustancias adhesivas, cargas electrostáticas, etc.), pero la verdadera causa no ha sido conocida hasta que se han observado las extremidades de estos animales con el microscopio electrónico (véase la imagen inferior de la pág. 63). A simple vista, la parte inferior de la pata se aprecia cubierta de una serie de capas superpuestas lobulares llamadas *lamelas* (1-2 mm de longitud), y una inspección más minuciosa nos muestra que estas lamelas están formadas por pelos queratinosos microscópicos llamados *setas* (longitud: 30130 µm, diámetro: 5-10 µm), presentes por millones en las patas del animal (unas 14000 por mm^2). La fuerza de adhesividad de la seta es asombrosa: una sola seta es capaz de sostener el peso de una hormiga (20 mg). Una pata, con cuatro millones de setas, podría sostener ¡entre 45 y 80 kg! Al microscopio electrónico, se observa que cada seta se subdivide en su extremo en un millar de terminaciones llamadas *espátulas* (longitud: 2-5 µm, diámetro: 100-200 nm). A nivel de las moléculas de la superficie, las espátulas crean uniones que reorganizan temporalmente los electrones del material para crear una atracción electrodinámica mediante fuerzas de Van der Waals. Para conseguirlo, las setas se ajustan perfectamente a la superficie del material, de modo que las espátulas interactúen con los átomos de este último. Y en tal interacción da igual que el material esté pulido o mojado, porque la atracción ocurre entre las moléculas. Esta atracción electrodinámica se puede anular simplemente cambiando el ángulo de contacto de las espátulas con las moléculas de la superficie, con lo que la pata no se despega por tracción, sino girándola respecto a la superficie. Eso explica la curiosa forma de rizar los dedos hacia arriba que tienen estos gecónidos para dar un paso. Adicionalmente, la misma nanoestructura de su extremidad hace que se autolimpie cuando camina, ya que la propia fuerza de atracción de las moléculas impide que partículas de suciedad puedan pegarse a los pies de estos pequeños animales. La figura 6 muestra un esquema simplificado del mecanismo de adherencia. La nanotecnología moderna trata de conseguir enormes fuerzas de adherencia siguiendo este esquema, usando nanotubos de carbono en lugar de espátulas, por ejemplo.



Esquema de la nanoestructura de la parte inferior de una pata de salamanquesa.

Alas de mariposa

La mariposa morfo azul *(Morpho menelaus)*, una de las especies de mariposa más grandes, se caracteriza por tener unas llamativas alas «aparentemente» azules. El color real de las alas es marrón, pero la reflexión de la luz en sus escamas microscópicas del dorso genera un fenómeno de iridiscencia. La mayor parte del tiempo no muestran este color, para así camuflarse de sus depredadores, y solo cuando buscan compañeros volando lucen su característico color azul. Las escamas de las alas se disponen en varias capas y reflejan varias veces (tantas como capas) hasta el 70 % de la luz que incide, incluida la radiación ultravioleta. Por este motivo, el color depende uniformemente del ángulo de incidencia y de la longitud de onda. La disposición de las escamas en capas entrantes y salientes, parecida a la estructura tetraédrica del diamante, es imitada en la nanotecnología para diversas aplicaciones, como la formación de cristales fotónicos, colectores óptimos de energía solar y detectores de sustancias químicas. Para tal aplicación se observó que, al exponer las mariposas a distintas sustancias químicas, sus alas cambiaban de color en función de la temperatura, tipo de sustancia y su concentración. Esto se debe a que la nanoestructura de las alas se ve modificada, absorbiendo y modulando la luz de forma diferente, traduciéndose finalmente en un cambio de color. El análisis fotónico (detección de cambio de color) de nanoestructuras fabricadas siguiendo este principio ha permitido desarrollar biosensores ultrasensibles con respuestas eficientes y capaces de detectar hasta un millar de productos químicos distintos. Para mejorar la capacidad de respuesta se agregan nanotubos de carbono con el fin de incrementar la cantidad de radiación que pueden absorber. Las aplicaciones son múltiples: la creación de mapas visuales de calor, cámaras de vigilancia de alta sensibilidad, gafas de visión nocturna, control de fugas y emisiones de sustancias químicas, integración en prendas de vestir para detectar contaminación química, etc.

Hemos repasado los fundamentos físicos y químicos de la nanotecnología, vinculándolos a las reducidas dimensiones del nanomundo. Se ha presentado también el efecto del escalado, principalmente la mayor preponderancia de las superficies a medida que reducimos las dimensiones. La abundancia de fenómenos cuánticos y la mayor reactividad de los materiales hace que el comportamiento de los materiales y sus propiedades a escala nanométrica sean drásticamente distintos a los que se observan en el mundo cotidiano. Finalmente hemos visto cómo la naturaleza también emplea la nanotecnología para alcanzar sus fines evolutivos, encontrando soluciones eficientes para problemas específicos. Estamos preparados pues para sumergirnos en el mundo de los elementos nanotecnológicos.

Nanoestructuras y nanomateriales

La nanotecnología se construye a partir de estructuras con alguna dimensión inferior a los 100 nm. La composición, formas y dimensiones de estas nanoestructuras son las que otorgan las características precisas como elementos constitutivos del sistema a construir. Por otro lado, los nanomateriales muestran propiedades tan específicas que a su vez permiten desarrollar nuevos materiales en la macroescala, confiriéndoles propiedades mejoradas y específicas propias de la dimensión nanométrica. La lista de nanoestructuras y nanomateriales es amplísima y no seremos exhaustivos en su presentación, pues continuamente se va actualizando. Nos limitaremos a los más relevantes y de mayor interés, suficientes para tener una visión amplia.

Se define una *nanoestructura* como aquella estructura o bloque funcional que tiene algunas de sus dimensiones menores a 100 nm. Pueden ser elementos muy simples o máquinas funcionales completas (nanomáquinas), englobándose todos ellos dentro del término nanoestructura o *nanodispositivo*. Dado que la definición alude exclusivamente al tamaño, los posibles componentes de esta familia son prácticamente ilimitados, pues tanto la forma como la composición y disposición de sus bloques constitutivos pueden variar enormemente. Una primera división grosera de nanoestructuras puede hacerse atendiendo al número de dimensiones que tienen por debajo de los 100 nm. Así tendremos las nanoláminas o pozos cuánticos (una de las dimensiones es menor de 100 nm), los nanohilos o alambres cuánticos (dos de las dimensiones son menores de 100 nm) y nanopartículas o puntos cuánticos (las tres dimensiones son menores de 100 nm). Esta clasificación basada en el tamaño es muy ambigua, ya que, por ejemplo, las moléculas con menos de 100 nm de tamaño no son nanopartículas, por lo que se necesita otra clasificación más restrictiva.

NANOPARTÍCULAS

Son agrupaciones de átomos, o subdivisión de un material macroscópico, con dimensiones menores a 100 nm, y que, debido a su pequeño tamaño, presentan propiedades físico-químicas distintas a este (esta definición distingue claramente una nanopartícula de una molécula). El tamaño a partir del cual una propiedad de una nanopartícula se diferencia claramente de la del material macroscópico depende del tipo de material y de la propiedad

física considerada. En cualquier caso, suelen tener entre una decena y un millón de átomos, lo que da lugar a nanopartículas con tamaños y propiedades muy diferentes entre sí. Veamos ejemplos y características de cada tipo.

Nanocúmulos metálicos

A las nanopartículas metálicas de tan solo unas decenas de átomos se las conoce como *nanocúmulos metálicos*, al estar formadas por cúmulos de átomos agrupados. La cantidad de átomos por cúmulo será la que permita que la estructura sea estable. Curiosamente, solo se forman cúmulos de determinados «números mágicos» de átomos (habitualmente 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126…), distintos para cada material. Nanocúmulos con otro número de átomos, son menos probables, por ser más inestables. Las razones que explican la estabilidad de nanocúmulos con un número mágico de átomos son dos:


FIG. 1

Nanocúmulos metálicos con agrupación de átomos en torno a otro central. Estos nanocúmulos se comportan como un único superátomo en algunos aspectos.

— Los nanocúmulos metálicos se comportan, y pueden estudiarse teóricamente, como un único superátomo en el que, al igual que en un átomo, los electrones se agrupan por capas. Los números mágicos se dan para los casos en los que las capas de electrones están completas.

— Los átomos se empaquetan de forma estable alrededor de un átomo central que los aglutina. Esto se observa en los cúmulos de algunos metales con 7, 13 y 15 átomos (figura 1).

Al tener tan pocos átomos, los nanocúmulos metálicos son las nanopartículas más pequeñas, en la frontera con el mundo molecular y atómico, pero con propiedades asombrosas. Veamos un ejemplo, relacionado con las propiedades ópticas de nanocúmulos metálicos.

Todo el mundo sabe de qué color es el oro. Pero ¿de qué color es un nanocúmulo de oro? Los diferentes colores se deben a la absorción y dispersión de los fotones incidentes. Por las oscilaciones del gas electrónico debido al campo eléctrico (el ya mencionado efecto plasmón), los nanocúmulos metálicos absorberán fotones de distinta frecuencia en función de la superficie expuesta al campo eléctrico, y por tanto, el color dependerá del tamaño y forma del nanocúmulo. También la dispersión de la luz dependerá del tamaño. En la figura 2 se muestra de forma aproximada el espectro de extinción de luz para nanocúmulos de oro

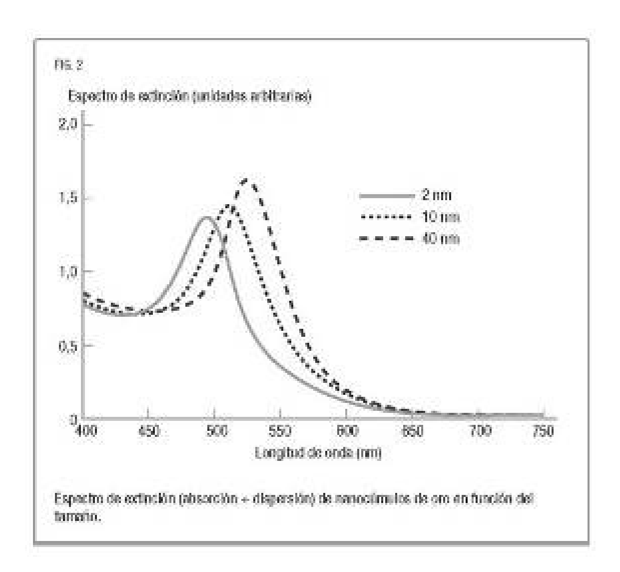
esféricos de diferentes tamaños. El máximo de la curva corresponde a la longitud de onda de la radiación que absorbe y por tanto es el color que menos está presente en su visualización. El oro será amarillo anaranjado para nanocúmulos inferiores a 1 nm, rojo para tamaños entre 5 y 10 nm, y violeta si el tamaño es superior a 40 nm.

Respecto a las propiedades magnéticas, por ser de tamaño inferior a 100 nm el nanocúmulo solo tendrá un dominio magnético y se comportará como un dipolo magnético, lo cual tendrá su importancia en numerosas aplicaciones, por ejemplo en medicina.

Las aplicaciones de los nanocúmulos son muy variadas, desde las médicas (aumento de contraste en imágenes médicas y terapias de distintos tipos) hasta la mejora de materiales, pasando por diversas aplicaciones industriales, entre las que destaca su uso como catalizador en la industria química (debido a la altísima reactividad de los nanocúmulos pequeños). Recuérdese que el esmaltado se basaba en el uso de nanopartículas metálicas en el cocido de vidrios y cerámicas.

Quantum Dots *(QDs)*

Dentro de las nanopartículas, destacan por su rango de aplicaciones los puntos cuánticos (*Quantum Dots*, QDs). Los QDs son nanocristales de unos pocos miles de átomos construidos a partir de materiales semiconductores y que exhiben propiedades cuánticas. Los semiconductores son materiales a mitad de camino entre los conductores, que tienen sus electrones exteriores formando una nube en la red metálica, y los aislantes, en los que los electrones necesitan una energía muy alta para escapar de los núcleos. La conducción en semiconductores es un proceso relativamente complejo, en el que se ponen en juego distintos efectos eléctricos debidos a la presencia de *excitones* (electrones y huecos) aportados por impurezas (donadoras y aceptoras de electrones) que, bajo ciertas condiciones, pueden dar lugar a corrientes eléctricas. Las aplicaciones de los semiconductores son muy variadas, siendo el diseño del transistor su contribución más importante, pues es la base de los circuitos integrados de silicio, fundamento de la actual tecnología de la información y las comunicaciones.



Espectro de extinción (absorción + dispersión) de nanocúmulos de oro en función del tamaño.

En un QD, los excitones se encuentran confinados en las tres dimensiones espaciales, por lo que sus propiedades son intermedias entre moléculas aisladas y el material macroscópico. Las investigaciones realizadas sobre QDs han mostrado aplicaciones muy interesantes, como su uso en células solares, diodos emisores de luz (LEDs) y diodos láser. Además, son agentes fundamentales en aplicaciones de imagen médica y como posibles componentes de computadores cuánticos. La primera aplicación comercial fue la familia de pantallas planas XBR X900A de SONY, lanzadas en 2013.

Especial interés tienen las aplicaciones LEDs de los QDs. Estas se basan en una propiedad de los semiconductores, en la que las recombinaciones (forzadas por iluminación ultravioleta) de electrones (cargas negativas) y huecos (cargas positivas) liberan energía, generando fotones en el proceso. El par electrón-hueco, unido por atracción coulombiana, tiene unas dimensiones de 10 nm, aproximadamente. En un QD de menor tamaño, el par electrón-hueco tendrá las dimensiones del QD, y se comporta como una partícula confinada. Cuanto menor sea el tamaño del QD, mayor es la energía del excitón y por tanto el color del fotón emitido en la recombinación se desplaza hacia el azul (radiación más energética). Así pues, controlando el tamaño del QD, controlamos el color de la *optoemisión*. Para el seleniuro de cadmio (CdSe), la variación en el tamaño de QDs desde 1 nm hasta 8 nm consigue la emisión de luz desde el color violeta hasta el rojo, pasando por todos los colores del arcoíris. La emisión de luces de distintos colores augura un porvenir brillante de los QDs en la industria del LED del futuro, en automoción, aplicaciones domésticas y de electrónica de consumo.

Nanopartículas de carbono

El carbono es el sexto elemento más abundante en el universo y está presente en todos los procesos vinculados a la química orgánica, responsables de la vida. Aunque generalmente el carbono forma compuestos con otros elementos, pueden formarse estructuras

moleculares diferentes formadas únicamente por átomos de carbono (formas alotrópicas). Hasta hace poco se conocían solo dos formas alotrópicas del carbono: el grafito y el diamante. Curiosamente, pese a estar compuestas del mismo elemento, el grafito y el diamante tienen propiedades extraordinariamente diferentes.

En el diamante, el carbono cristaliza formando tetraedros, en los que cada átomo forma enlaces covalentes muy fuertes con otros cuatro átomos. Es un material aislante, transparente (no absorbe fotones en la banda visible) y de gran dureza. El grafito, por su lado, está formado por estructuras planas hexagonales en las que cada átomo de carbono tiene un enlace covalente muy fuerte con otros tres (la fuerza del enlace es incluso mayor que en el diamante). Queda un electrón libre por cada átomo, débilmente ligado al núcleo, lo que hace al grafito un material conductor. Las láminas planas (conocidas como grafeno) se superponen unas a otras por fuerzas de Van der Waals, tan débiles que hacen al grafito dúctil, característica que se aprovecha para que escriban los lápices, entre otras aplicaciones.

Aunque su existencia se había teorizado con anterioridad y lo apuntaban algunos experimentos, no fue hasta 1985 cuando, tras hacer incidir un láser sobre una lámina de grafito, se sintetizaron por primera vez formaciones nanométricas cerradas de unos cuantos átomos de carbono: los fullerenos. Desde entonces, se han encontrado incrustados en minerales o en la atmósfera, por la combustión de materiales orgánicos o por la acción de rayos en tormentas. Incluso la NASA descubrió en 2010 C_{60} en el espacio exterior formado en las capas exteriores de las estrellas. Reciben su nombre del arquitecto estadounidense Richard Buckminster Fuller (1895-1983), por su parecido con la «cúpula geodésica» concebida por este. Básicamente, los fullerenos son poliedros cerrados formados por la conexión regular de un conjunto de 12 pentágonos y un número variable de hexágonos con átomos de carbono en sus vértices.

El primer y más importante fullereno que se sintetizó es el buckminsterfullereno C_{60}. Formado por 60 átomos de carbono (12 pentágonos no adyacentes y 20 hexágonos), forma una estructura de jaula esférica (como un balón de fútbol) extraordinariamente estable: bajo las condiciones adecuadas se forma con preferencia al resto de las nanopartículas constituidas por átomos de carbono. Como el número de hexágonos es variable, también lo será el número de átomos de carbono que pueden tener los fullerenos, pero no todas las combinaciones son posibles y muchas menos son estables. Por debajo del C_{60}, solo son posibles los C_{20}, C_{24}, C_{28}, C_{32} y C_{50}, de los cuales solo el C_{32} es estable. Al igual que en los nanocúmulos, existen ciertos «números mágicos» con relación al número de átomos de carbono que pueden tener. Para fullerenos mayores que el C_{60}, se forman solo aquellos cuyos átomos de carbono obedezcan a las series $60+6k$, $70+30k$ y $84+36k$ (k=0, 1, 2, 3...), dando lugar a jaulas cerradas, pero no necesariamente esféricas. Los más estables son el C_{60}, el C_{70} y el C_{540}. Los fullerenos se forman a partir del carbono puro sometido a altas temperaturas (2 000 °C), que va transformándose, de fullerenos muy grandes (miles de átomos) a otros más pequeños. Los inestables se reajustan, captando o cediendo átomos, hasta llegar a fullerenos estables.

Con la aparición de los fullerenos se desarrolló una nueva disciplina, la química del fullereno, al amparo del sinfín de posibilidades de usos y aplicaciones en función de sus peculiares características, dependientes del tamaño. Entre las propiedades más interesantes destacan su capacidad para envolver o encapsular moléculas *(fullerenos endoédricos)* y su cristalización en un material semiconductor *(fullerita)*.

Los fullerenos endoédricos se obtienen añadiendo átomos de algún metal o moléculas en determinadas condiciones a los fullerenos, que los atrapan dentro de la «jaula». El tamaño del fullereno depende del tamaño del átomo o molécula atrapado. Por ejemplo, el menor fullereno cerrado que puede contener un átomo de potasio es el C_{44} y para el cesio es el C_{48}. Este encapsulamiento es un mecanismo ideal para liberar controladamente sustancias átomo a átomo: el fullereno aísla el átomo o molécula del entorno y la molécula se libera cuando se rompe el fullereno. La liberación controlada de fármacos, en el entorno en que sea necesario siguiendo esta estrategia, es un objetivo incesante de los investigadores.

La cristalización de los fullerenos en fulleritas modifica considerablemente las propiedades de los mismos, destacando su ligereza, alta resistividad y baja conductividad térmica. Básicamente, la fullerita se comporta como un semiconductor, por lo que se está usando para reemplazar al silicio en dispositivos nanoelectrónicos. Además, si se incluyen ciertos metales alcalinos en la red (potasio o rubidio), la fullerita se comporta como un superconductor por debajo de una temperatura relativamente alta para el resto de los materiales superconductores (–233 °C). De ahí su interés: pasa de ser semiconductor a superconductor (conductor con resistencia nula y sin pérdida de energía) con una mínima intervención exterior.

NANOHILOS

Los nanohilos o *nanowires* son estructuras cuánticas con dos dimensiones nanométricas. Como el propio nombre indica, su longitud es mucho mayor que su grosor (1 000 veces o más) y existen muchos tipos diferentes. Atendiendo a su conductividad, tenemos nanohilos metálicos (Ni, Ag, Au, etc.), semiconductores (Si, GaN, InP, etc.) y aislantes (SiO_2, TiO_2, etc.). Especial interés tienen los nanohilos de carbono, que presentan forma tubular y que por su relevancia merecen una sección propia: los nanotubos de carbono. Además de estos nanohilos inorgánicos, existen nanohilos compuestos de unidades moleculares repetitivas orgánicas, cuyo ejemplo más representativo es el ADN. Piénsese que una cadena de ADN tiene unos 0,9 nm de diámetro y puede llegar a muchos cm de longitud: formalmente es un nanohilo.

Los nanohilos tienen muchas propiedades interesantes debido a que los electrones tienen un confinamiento cuántico lateral y por ello ocupan niveles de energía diferentes a los encontrados en un sistema macroscópico tridimensional. Dichas propiedades ópticas, eléctricas, térmicas, químicas o mecánicas, dependerán de la propia materia y de las dimensiones y estructura del nanohilo. Además de su uso aislado, las matrices de nanohilos

explotan y suman las propiedades de cada nanohilo para un fin determinado. Veamos alguna de ellas.

Al ser irradiados con un haz de luz que se propaga de forma paralela al eje más largo del nanohilo se observa una alta absorción de luz en una longitud de onda dependiente del material y del diámetro de la estructura. Las propiedades ópticas de baja reflexión y alta absorción de nanohilos de silicio son empleadas en el desarrollo de células solares con mejor rendimiento de conversión energética. De la misma forma, los nanohilos de óxidos metálicos son una alternativa para almacenar energía y para fabricar dispositivos optoelectrónicos (fotodetectores, sensores y láseres). Bajo determinada radiación, los nanohilos presentan además *fotogeneración* y *transporte de carga*.

En cuanto a las propiedades eléctricas, se observa una reducción de la conductividad a lo largo del nanohilo metálico respecto al material macroscópico, debido a la mayor superficie. Los átomos en la superficie actúan como defectos en la red que se traducen en un aumento de la resistividad y de la disipación de calor. El aumento de temperatura genera asimismo un incremento de la resistividad, pero curiosamente la disipación de calor a través de la superficie es mayor. La inclusión de nanohilos en dispositivos nanoelectrónicos está produciendo nuevas generaciones de productos en nanoelectrónica.

Las propiedades mecánicas dependerán de los diámetros y orientaciones cristalinas, llegándose a obtener hasta cinco veces más resistencia en nanohilos de níquel respecto a su estado común. Por ello es razonable obtener mejoras de las propiedades mecánicas de un material al transformarlo en nanohilos.

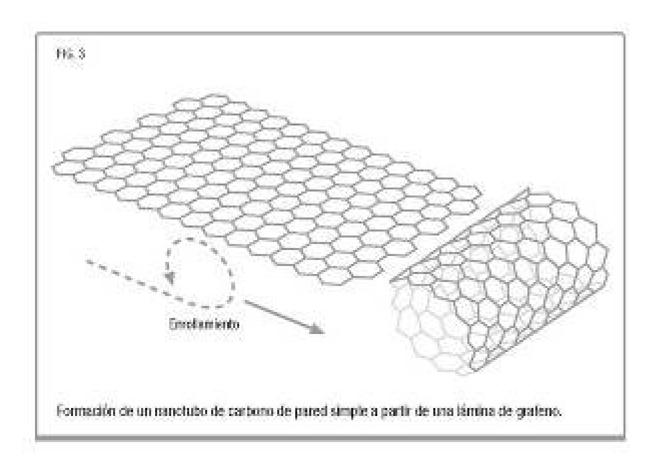
En cuanto a los nanohilos químicos, se han desarrollado nanoalambres moleculares orgánicos artificiales, como es el caso de los *oligotiofenos*. El desarrollo de estos componentes requiere un control estructural y de sus propiedades electrónicas, como paso previo a conseguir autoensamblaje controlado. La manipulación del ADN, el nanohilo químico natural por excelencia, ha dado lugar a las terapias génicas, de indudable impacto.

Hay muchas aplicaciones donde los nanohilos pueden llegar a ser trascendentales: en electrónica, optoelectrónica y dispositivos nanoelectromecánicos, como aditivos en compuestos avanzados, para interconexiones metálicas en dispositivos de nanoescala cuántica, como emisores de campo y como contactos o terminales para nanosensores biomoleculares. En esta última aplicación, se detectan biomoléculas mediante la modificación de la conductividad en un nanohilo cuando la biomolécula se adhiere al mismo. No obstante, todavía estas aplicaciones no tienen un uso industrial o comercial, sino que están en fase experimental. Algo distinto ocurre con los nanotubos de carbono, la familia de nanohilos con mayor proyección y que se explican a continuación.

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son nanoestructuras de altísimo interés científico-tecnológico. Se forman de una manera muy simple, al enrollarse sobre sí misma la estructura hexagonal plana de átomos de carbono (grafeno) que forman cada capa de grafito (figura 3). Si es una lámina la que se dobla, se forman los nanotubos de pared simple, identificados por primera vez en 1991. Si son varias las láminas que se enrollan (de 2 a 7), se forma un nanotubo de pared múltiple. La distancia entre las capas es aproximadamente la misma que en el grafito (~0,34 nm).

Las técnicas modernas de producción permiten obtener de forma controlada nanotubos de una o varias capas, con diámetros de entre 1 y 50 nm y ¡longitudes de hasta 50 cm! (normalmente tienen hasta 1 mm de largo). En cualquier caso, la relación longitud/diámetro es tan alta ($>10^5$) que, en comparación, un cable típico de cobre de 5 mm de diámetro tendría una longitud mayor de 0,5 km.



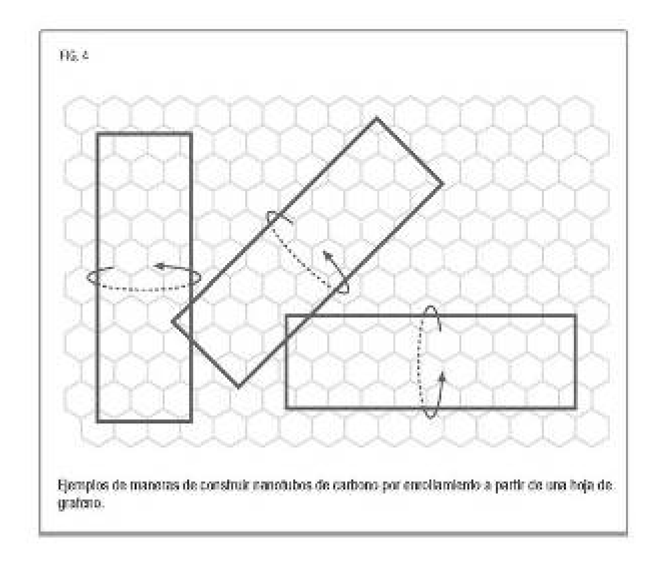
Formación de un nanotubo de carbono de pared simple a partir de una lámina de grafeno.

Centrándonos en los nanotubos de pared simple, pueden formarse enrollando la hoja de grafeno según distintos ángulos de su disposición hexagonal, tal y como se muestra en la figura 4. Imagínese el lector que tiene que enrollar un folio sobre sí mismo para formar un tubo. En función de cómo lo enrolle (qué ángulo utilice) le saldrá un tubo de distintas dimensiones, tanto en longitud, como en diámetro.

El ángulo utilizado para enrollar el nanotubo se denomina *quiralidad* y tiene gran importancia, pues marca el ángulo entre los hexágonos y el eje del tubo, dotándolo de propiedades eléctricas específicas: el comportamiento como semimetal de la hoja de grafeno (comportamiento intermedio entre metal y semiconductor) pasa a ser claramente metálico (conductor) o semiconductor, simplemente modificando la quiralidad. Además, para una misma quiralidad, el nanotubo será más conductor cuanto más diámetro tenga. Hay por tanto un amplio grado de flexibilidad en las propiedades de los nanotubos, pudiéndose escoger de entre los casi infinitos nanotubos que se pueden fabricar (fijando quiralidad, diámetro y longitud) aquel que tenga las propiedades que mejor convenga para la aplicación requerida.

Además de esta interesante configurabilidad, una propiedad sorprendente hace referencia al carácter superconductor de los nanotubos que son conductores, ya que la conducción de electrones a través del eje del nanotubo es balística (sin resistividad): los electrones viajan a 10^8 cm/s sin disipar calor (parecido a como la luz viaja en una fibra óptica). Esto permite densidades de corriente enormes, hasta 10^7 A/cm^2, ¡100 veces mayores que el resto de los superconductores conocidos! La resistencia eléctrica sería debida exclusivamente a los defectos en la estructura del nanotubo y los contactos metálicos en los extremos.

Si sorprendentes son las propiedades eléctricas, las mecánicas son simplemente alucinantes. El nanotubo de carbono es la estructura más dura, resistente y rígida que se conoce, debido a los fuertes enlaces covalentes entre los átomos de carbono. Medidas realizadas sobre la rigidez de los nanotubos dan un módulo de Young (cociente entre tensión y deformación) de $9 \cdot 10^{11}$ pascales, mientras que el del acero es $2{,}1 \cdot 10^{11}$ pascales. En cuanto a la resistencia, es 100 veces más resistente que el acero, ¡siendo 6 veces más ligero! Además, estas propiedades han sido medidas sobre un único nanotubo, así que, uniendo varios nanotubos en haces o cuerdas, aunque se rompiese un nanotubo, dado que se comportan como unidades independientes, la fractura no se propagaría a los otros colindantes. En otros términos, los nanotubos pueden funcionar como resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos y, frente a cargas mayores, pueden deformarse drásticamente y volver posteriormente a su forma original. Estas propiedades pueden aplicarse a la fabricación de cables superfuertes que permitirían en un futuro fabricar elevadores espaciales para transportar material al exterior de la Tierra sin necesidad de cohetes. La enorme dureza de los nanotubos se emplea en la nanoescala para cortar materiales más blandos, como por ejemplo tejidos biológicos.

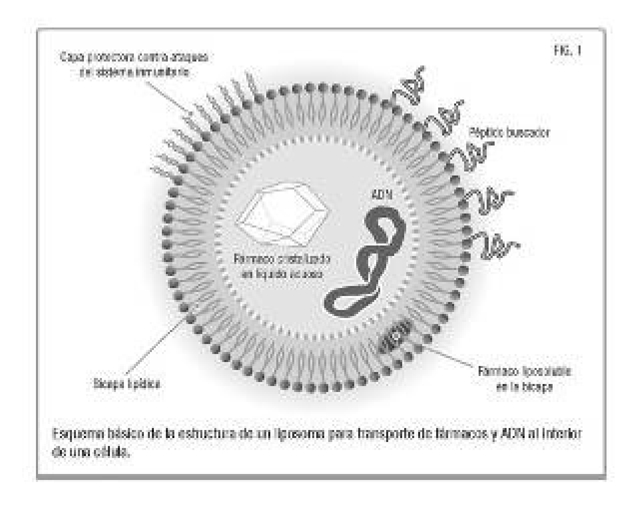


Ejemplos de maneras de construir nanotubos de carbono por enrollamiento a partir de una hoja de grafeno.

Dentro del mundo de las nanopartículas, existe un grupo de ellas que requiere especial atención por sus posibilidades de uso en biomedicina para la liberación de fármacos: son los *liposomas* y *dendrímeros*. Distintas al resto de las nanopartículas que se usan en biomedicina, están especialmente concebidas para esta tarea. Para conseguir este fin es necesario disponer de un envoltorio del principio activo (fármaco) lo suficientemente grande para poder envolverlo y lo suficientemente pequeño para poder entrar dentro de las células, si fuera necesario. Para ello, la nanotecnología proporciona dos soluciones, una de las cuales ya está en el mercado desde hace años: los liposomas. La otra, los dendrímeros, está en fase de implantación.

Directas al interior de la célula

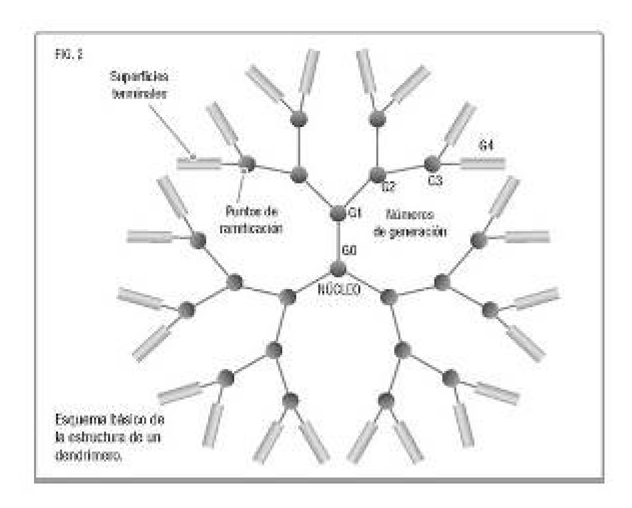
Los liposomas (figura 1) no son más que un compartimento esférico cerrado pensado para transportar algún tipo de agente (cosméticos, fármacos o información genética), compuesto por una membrana que envuelve un líquido. La membrana suele estar compuesta por una doble capa de fosfolípidos que la hace impermeable, parecida a las membranas de las células humanas. La carga que debe transportarse en el liposoma se incluye en el líquido del interior o incluso dentro de la propia membrana. Cuando el liposoma se encuentra dentro del organismo con una célula, tiende a fusionarse con la membrana celular, ya que las membranas de liposomas y células son afines, liberando su contenido en el interior de la célula. Se emplea mucho en cosmética por la facilidad con que se liberan los productos en las células de la piel.



Esquema básico de la estructura de un liposoma para transporte de fármacos y ADN al interior de una célula.

Nanopartículas en forma de copa de árbol

Los dendrímeros (figura 2) son polímeros esféricos ramificados de geometría repetitiva a diferente escala (fractal). Con un esquema parecido al de la copa de un árbol, del centro surgen varias ramas moleculares, de las que salen otras ramas, con tantos niveles como se quiera. Pueden producirse con un gran control de su tamaño y composición. Su uso en biomedicina proviene de poder transportar moléculas de fármacos en sus ramas o en los huecos que quedan entre ellas. Son altamente biocompatibles y también se emplean en diagnóstico, ya que pueden capturar moléculas, siendo así capaces de detectar la presencia de sustancias que indiquen alguna patología. Dado que ambos, liposomas y dendrímeros, tienen todas sus dimensiones inferiores a 100 nm, cumplen los requisitos para ser definidos como nanopartículas.



Para terminar con las asombrosas propiedades de los nanotubos, diremos que presentan una enorme conductividad térmica (hasta 3 000 W/m·K), aproximadamente siete veces más que un cable de cobre. Además, absorben radiación en el rango de frecuencia de los infrarrojos, lo que se explota con gran éxito en aplicaciones biomédicas. Al igual que los fullerenos, pueden encapsular otras sustancias, desde moléculas de fármacos hasta ADN, pasando por moléculas de hidrógeno para almacenamiento de combustible.

Todas estas características desembocan en concebir a los nanotubos como la nanoestructura del futuro para muchas aplicaciones (almacenamiento de energía, reforzamiento de materiales, catalizadores en reacciones químicas, dispositivos nanoelectrónicos, terapias biomédicas, etc.). Actualmente se emplean como refuerzo de estructuras en náutica, material deportivo, construcción, etc.

NANOLÁMINAS

Las *nanoláminas* o *nanofilms* son nanoestructuras superficiales, por tanto con solo una dimensión nanométrica (el espesor). Así pues, son películas que recubren otras sustancias o estructuras, dotándolas de propiedades específicas. En algunos casos son relativamente fáciles de realizar, empleando lo que se conoce como proceso de película delgada, que permite depositar una capa fina de un material sobre cualquier superficie. En otros casos, es simplemente el recubrimiento de una superficie con nanopartículas. Estos procesos se han usado extensivamente para dotar a la estructura base de una propiedad superficial que no tuviera, sin modificar esencialmente la forma de la estructura. Veamos dos ejemplos.

Gafas y lentes antirrayadura

Hace solo unos años, un arañazo en unas gafas, si afectaba al campo visual, las inutilizaba y el único remedio era cambiarlas por unas nuevas. Con la nanotecnología, se ha podido paliar este problema gracias al revestimiento protector que proporcionan las nanocapas de dióxido de silicio y dióxido de titanio. Estas sustancias se aplican como una película

transparente sobre la superficie de la lente. Los métodos como la deposición física de vapor, deposición de vapor químico o CVD de plasma, de los que se hablará en el próximo capítulo, vaporizan y depositan las moléculas en la superficie de la lente. Lo más importante es que estas nanoláminas no afectan negativamente a la visión, pues son transparentes en el rango de luz visible, e incluso pueden actuar de filtro frente a radiaciones no deseadas.

Nanolámina de multicapas en gradiente

El *Gradient Multilayer Nanofilm* (GML) consiste en el ensamblaje de capas de nanopartículas o QDs de manera que el tamaño, composición o densidad de los QDs en cada capa vayan modificándose según un esquema prefijado. Para el caso solar fotovoltaico, el diferente tamaño de los QDs hace que se absorba todo el espectro solar, maximizando la energía recolectada. Si todos los QDs fueran del mismo tamaño, solo se captaría la energía de los fotones que tuvieran una longitud de onda específica, en función del tamaño del QD. Al mismo tiempo, el gradiente de QDs crea un gradiente del potencial electroquímico y por tanto un campo eléctrico dentro de la nanolámina que ayuda a transportar los electrones, maximizando la fotocorriente generada.

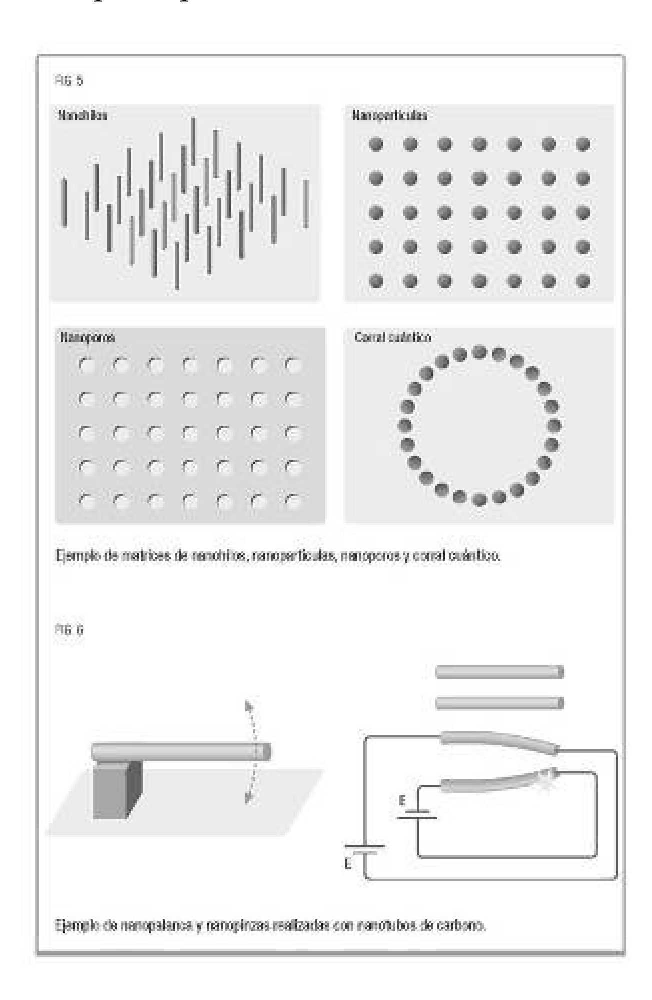
AGREGACIÓN DE NANOESTRUCTURAS SIMPLES

Las nanoestructuras que se han presentado tienen una limitada funcionalidad que las hace poco operativas: un nanohilo o una nanopartícula en solitario no puede desencadenar ni controlar grandes efectos a escala macroscópica. Para que sean útiles se necesitan muchas de ellas. Un dato clarificador: si se necesitan unas 100000 nanopartículas de oro u óxido de hierro para aniquilar una célula tumoral, ¿cuántas nanopartículas necesitaríamos para eliminar un tumor de 1 cm^3, que tiene aproximadamente 10^8 células? Obviamente necesitamos muchas. Cada nanopartícula contribuye con un mínimo aporte al objetivo final, que es satisfactorio al ser muchas las nanopartículas disponibles. Sin embargo, en ocasiones basta con tener un conjunto ordenado de nanoestructuras (matrices de nanohilos, nanopartículas, nanoporos, corrales cuánticos, etc., mostrados en la figura 5) para obtener un resultado deseado, por ejemplo la detección de moléculas. En tales aplicaciones, la probabilidad de captura de moléculas será mayor y, además, estarán localizadas, con lo cual obtendremos una doble ganancia: sabremos que hay una determinada molécula y dónde está. Este segundo efecto también sirve para evaluar la concentración de la sustancia en función del número de moléculas atrapadas.

Más allá de la repetición de nanoestructuras, está la construcción de máquinas más complejas mediante la agregación de nanoestructuras simples. Es el caso de *nanopalancas* y *nanopinzas*, como las mostradas en la figura 6. Las nanopalancas son voladizos rígidos que pueden moverse a partir de fuerzas externas. Las nanopinzas se forman a partir de nanohilos que pueden torsionarse con estímulos externos. Las realizaciones con nanotubos de carbono son viables y de muy alto interés, puesto que se curvan cuando por ellos circula

una corriente eléctrica. El sentido de la curvatura dependerá del sentido de la corriente, es decir, de la polaridad de las fuentes de tensión.

La evolución de estas agregaciones de nanoestructuras nos lleva a nanomáquinas con funcionalidad específica cada vez más compleja, a partir de la intervención de los elementos simples que las compongan. Es el caso de los sistemas *nano-electro-mecánicos* (NEMs), nanomáquinas que aúnan efectos químicos, eléctricos y mecánicos. Al igual que ocurre en la macroescala, la conjunción adecuada de mecanismos, motores y elementos móviles, servirá para automatizar procesos y facilitar tareas complejas. Es el caso de los robots, ya presentes en la actualidad, y de sus equivalentes en la nanoescala, los nanorrobots, que si bien no existen todavía, se esperan para un futuro cercano.



Ejemplo de matrices de nanohilos, nanopartículas, nanoporos y corral cuántico.

Ejemplo de nanopalanca y nanopinzas realizadas con nanotubos de carbono.

NANOMÁQUINAS Y SISTEMAS NANO-ELECTRO-MECÁNICOS (NEMs)

De las estructuras nanométricas artificiales, las más evolucionadas son las nanomáquinas y particularmente los NEMs, máquinas que conjugan efectos mecánicos, químicos y eléctricos en la nanoescala. El objetivo de las nanomáquinas es transformar una fuente de energía (lumínica, eléctrica, mecánica, química, etc.) en otra, tal y como hacen las máquinas en la macroescala. Por su lado, los NEMs son la evolución natural de las micromáquinas (MEMs), que convierten energía eléctrica en mecánica (y viceversa). Los MEMs son de uso

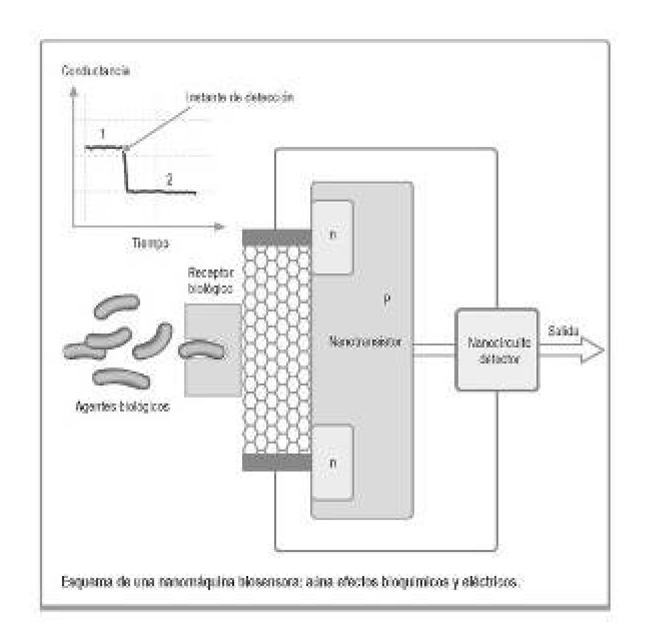
habitual en numerosos procesos presentes ya en la actualidad, sobre todo en biomedicina (sensado de sustancias, liberación controlada de fármacos, cirugía de precisión, laboratorios en un chip), y comunicaciones (antenas, circuitos de radiofrecuencia, dispositivos de identificación por radiofrecuencia o RFID, conmutación en fibra óptica), así como en acelerómetros (airbags en automoción, controladores de juegos, detección de orientación en *smartphones*), giróscopos (transporte), sensores de presión, componentes (impresoras de inyección de tinta, pantallas y proyectores de vídeo) y un largo etcétera. La miniaturización de los MEMs y la generación de nanomáquinas sobre soportes moleculares orgánicos abren la puerta al desarrollo de NEMs.

Nanomáquinas capaces de percibir y actuar

Igual que las máquinas en la macroescala, una nanomáquina es un artefacto que permite realizar una tarea basándose en la conjunción de máquinas y elementos más simples. Debido a su pequeño tamaño, las tareas que se pueden realizar son necesariamente muy simples, pero precisamente su tamaño hace que, en un espacio muy reducido, pueda haber millones de máquinas haciendo esa misma tarea. Se suple por tanto la escasa funcionalidad con gran cantidad de nanomáquinas. Existen en la actualidad decenas de prototipos de nanomáquinas ideadas para afrontar tareas muy diversas. Las más atractivas desde el punto de vista de aplicaciones son las que aúnan algún mecanismo de detección con una actuación posterior en consecuencia, en lo que se denomina *sistema sensor-actuador*. El sensor detecta alguna magnitud o situación (cambios en temperatura, presión, corriente eléctrica, campo magnético, la presencia de una sustancia específica, etc.), modifica en consecuencia alguna variable de control (fundamentalmente una variable eléctrica) y como consecuencia de esa modificación, realiza una acción específica. O viceversa, es una acción mecánica la que desencadena un proceso químico, eléctrico o de otro tipo. En muchos casos de interés no hay acción mecánica, sino que es un nanocircuito electrónico el que indica a otro sistema cuándo realizar la acción activando una señal eléctrica.

Detectores de moléculas

La figura muestra la estructura y funcionamiento de un sensor destinado a la detección de una molécula específica, ya sea una biomolécula o una sustancia inerte (gases, por ejemplo). El elemento sensor está formado por un nanotubo de carbono o nanohilo de silicio al que se le adhiere un receptor específico, básicamente una molécula que reacciona o se vincula físicamente con moléculas de la sustancia que se quiere detectar (en el caso del biosensor, puede ser la molécula antígena de un determinado anticuerpo). Se detecta cuándo el receptor ha captado una molécula de la sustancia a detectar, porque el nanotubo o nanohilo cambia su conductividad (al ser el nanotubo un poco más grande que el receptor y la biomolécula, sus estados electrónicos se ven muy afectados por la captación de la biomolécula). El nanotubo o nanohilo con el receptor incorporado se conecta entre dos electrodos o se sitúa como puerta de un nanotransistor, de forma que un nanocircuito detecte el cambio de conductividad, activando una señal de detección. Dicha señal podrá ser usada en otra parte del sistema según la funcionalidad especificada.



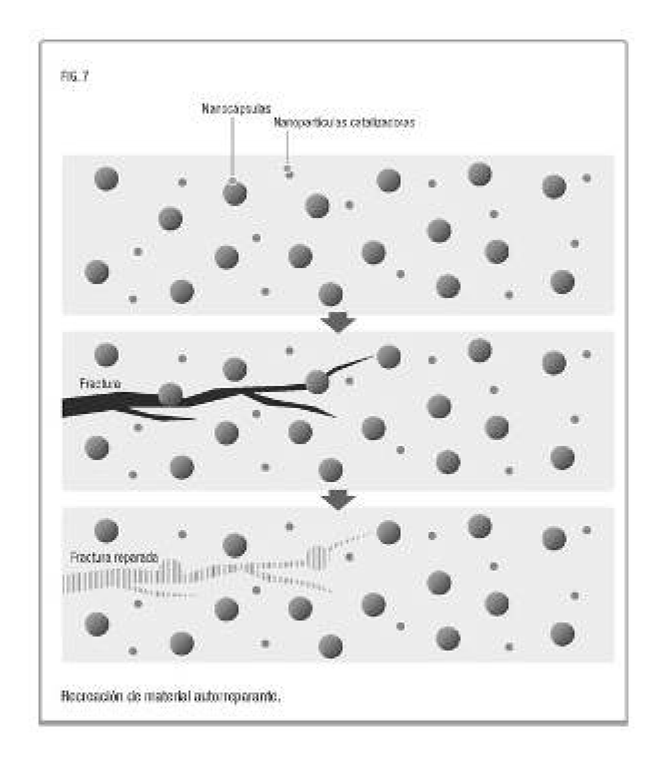
Esquema de una nanomáquina biosensora; aúna efectos bioquímicos y eléctricos.

NANOMATERIALES

Los nanomateriales hacen referencia a materiales convencionales en dimensiones nanométricas cuyas propiedades son drásticamente diferentes, o nuevos materiales que no tienen equivalente en la macroescala. Existe un moderno cuerpo de doctrina en la ciencia de materiales que trata sobre los nanomateriales, sus posibilidades para hacer nanoestructuras o para modificar las características de materiales macroscópicos. Los nanomateriales pueden presentarse como *nanopartículas*, *nanocapas* y *nanocompuestos*. El enfoque de los nanomateriales es una aproximación desde abajo hacia arriba a las estructuras y efectos funcionales de forma que la construcción de bloques de materiales se hace de modo que son diseñados y ensamblados de manera controlada. Las familias de nanomateriales son muy amplias y su número y propiedades va aumentando continuamente. Actualmente existen tres categorías básicas de nanomateriales desde el punto de vista comercial y de desarrollo: óxidos metálicos, nanoarcillas y nanotubos de carbono. Los que más han avanzado desde el punto de vista comercial son las nanopartículas de óxido, que tienen numerosas aplicaciones, desde la industria cosmética hasta la biomedicina o industria energética. Las nanopartículas de polvo de diversos materiales son potencialmente importantes en la cerámica y en metalurgia, ya que logran proporcionar una beneficiosa nanoporosidad uniforme a materiales macroscópicos, entre otras aplicaciones similares. Asimismo tienen gran proyección las nanoarcillas para reforzar plásticos y los ya mencionados nanotubos de carbono para agregar conductividad o resistencia a diversos materiales.

De especial interés son las aplicaciones para obtener materiales autorreparantes, especialmente en la industria de plásticos y polímeros. La inclusión de nanocápsulas en el interior del material hace que, cuando este se fracture, liberen un material polimérico para rellenar las microfracturas y aumente por tanto la vida media de la estructura. Las

nanopartículas catalizadoras favorecen la reacción química, potenciando su acción gracias a su distribución por todo el material. Sería algo parecido a la cicatrización en la piel humana, como se muestra en la figura 7.



Recreación de material autorreparante.

Un inconveniente que todavía queda por vencer para la total implantación de los nanomateriales, es la fuerte tendencia de las nanopartículas y nanoestructuras de formar grupos o agregados (debidos a fuerzas de Van der Waals). Sin embargo, se están desarrollando dispersores como el citrato de amoniaco (acuoso) y el alcohol oleico (no acuoso) como efectivos aditivos desagregantes.

Cualquier experto en nanomateriales del mundo nos diría que el nanomaterial con mayores posibilidades en el futuro es el grafeno. Desde que fue aislado en 2004 por Geim y Novosiólov, no cesan de revelarse sorprendentes características y asombrosas propiedades de este nanomaterial. Se aisló primeramente exfoliando una mina de lápiz con un celofán; se iban retirando láminas de grafito cada vez más finas, hasta quedarse con una sola (para que el lector no piense que la nanotecnología no está al alcance de todos). Porque el grafeno no es más que cada lámina de grafito con un único átomo de espesor, lo que le da una extrema ligereza (una lámina de 1 m^2 pesa tan solo 0,77 mg). Estructuralmente, el grafeno es una capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal, donde cada átomo de carbono ocupa un vértice de cada hexágono y tiene fuertes enlaces covalentes con otros tres, con los que comparte tres electrones. El cuarto electrón forma un orbital perpendicular al plano del grafeno.

La estructura peculiar del grafeno ha permitido demostrar resultados de la física teórica que hasta ahora eran simples hipótesis. Es el caso del comportamiento de los electrones como cuasipartículas sin masa que se trasladan sobre el grafeno (*fermiones de Dirac*, que se mueven a una velocidad constante de 10^6 m/s, de manera independiente de su energía, como ocurre con la luz). El grafeno muestra además el llamado *Efecto Hall Cuántico* a temperatura ambiente, por el cual la conductividad perpendicular a la corriente toma valores discretos, o cuantizados no nulos, por lo que la conductividad del grafeno nunca puede ser nula.

Las propiedades del grafeno provienen de la regularidad de la estructura, la fortaleza de los enlaces covalentes, la disposición de la red en dos dimensiones y de la disponibilidad a la conducción del cuarto electrón que queda libre de los enlaces covalentes y se puede mover libremente por toda la lámina de grafeno. Las propiedades más destacadas del grafeno, así como sus potenciales aplicaciones, pueden consultarse en la tabla siguiente.

Los fullerenos y nanotubos se pueden considerar como nanoestructuras obtenidas a partir del plegamiento de una hoja de grafeno por defectos en su estructura. Precisamente la ausencia de defectos es la principal razón del éxito del grafeno. La sustitución de hexágonos por pentágonos o heptágonos en la estructura regular disminuye considerablemente sus excelentes propiedades. No obstante, gran parte de sus cualidades son compartidas con los nanotubos de carbono.

Propiedades	Características	Posibles aplicaciones
Mecánicas	Más flexible y elástico que la fibra de carbono y más ligero que ella Extremadamente duro (100 veces más resistente que el acero y 1/6 más ligero) Autorreparación: cualquier daño en la lámina se repara por la captación de átomos de carbono del entorno	Biomedicina: tejidos óseos artificiales (duros y flexibles) Recubrimientos ultrafuertes Materiales inteligentes Celdas de combustible
Eléctricas	Efecto Joule reducido (se calienta menos al conducir los electrones) Semimetal con conductividad eléctrica muy alta Para una misma tarea que el silicio, consume menos energía	Cables superconductores Supercondensadores (altísima razón superficie-volumen) Circuitos integrados basados en carbono Superbaterías
Químicas	Se puede dopar introduciendo impurezas para mejorar sus propiedades Altamente reactivo, pues a cada átomo se accede por las dos caras de la lámina Biodegradable no contaminante	Membranas (potabilización de agua, destilación de alcohol) Catalizador Detector de sustancias sensado molecular
Radiación	En su forma oxidada absorbe residuos radiactivos Soporta radiación ionizante	Limpiador de contaminantes radiactivos Nanoantenas
Ópticas	Es altamente transparente Genera electricidad al ser alcanzado por la luz	Células solares de altísima eficiencia Pantallas táctiles flexibles LEDs orgánicos (OLED)
Térmicas	Conductividad térmica muy alta Autoenfriamiento	Recubrimientos térmicos

Desde que fue aislado ha sido foco de un significativo esfuerzo en investigación. Actualmente numerosas empresas están en una carrera desenfrenada para encontrar el mejor método de síntesis industrial de grafeno, ya que tienen que encontrar un compromiso entre la cantidad de grafeno que se sintetiza y la calidad del mismo.

Esta ha sido una somera presentación de los ladrillos con los que se construye el edificio de la nanotecnología. Como todos los materiales de construcción, pueden dar lugar a muy diferentes y brillantes edificaciones, según sea el empleo que se les dé.

Herramientas y métodos de fabricación

La humanidad ha trabajado en la nanotecnología desde antiguo, pero hasta muy recientemente no se han inventado y desarrollado herramientas y procedimientos de fabricación que permitan el control y manipulación precisos en tan reducidas dimensiones. No es lo mismo fabricar algo pequeño, sin importar forma o tamaño, que algo pequeño de unas dimensiones precisas.

Hacer una descripción de los mecanismos de fabricación nos lleva necesariamente a distinguir dos grandes estrategias o formas de aproximarse al diseño nanotecnológico: la metodología de arriba abajo (o *top-down*), en la que nos acercamos a la construcción de nanoestructuras miniaturizando procesos existentes con anterioridad en la microescala, o las que construyen las nanoestructuras mediante la agregación de elementos menores, como átomos y moléculas (metodología de abajo arriba o *bottom-up*). Si bien esta última es la que pronosticaba Feynman en su discurso, la primera es la más realista en cuanto a aprovechamiento de conocimiento preexistente y que sería costoso desechar. Mientras que la metodología *top-down* es barata, pero rígida, la *bottom-up* es versátil, pero cara. De cualquier forma ambas metodologías son combinables, válidas, útiles y nos pueden llevar a los resultados deseados. Debe ser el nanotecnólogo el que, basándose en su saber y experiencia, determine el camino con menos coste y que ofrezca la mayor cantidad de nanoproducto con la máxima calidad posible.

METODOLOGÍAS DE ARRIBA ABAJO DE FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

Los métodos de arriba abajo *(top-down)* de fabricación de nanoestructuras son una herencia del desarrollo y fabricación de microestructuras provenientes de la era microelectrónica. Desde la década de 1970 se han puesto en pie un conjunto de técnicas y procedimientos que han dado lugar, como principal resultado, a la increíble industria del silicio y los circuitos integrados. Dichas técnicas han evolucionado muchísimo mejor de lo que se esperaba de ellas hace unos años, llegándose a miniaturizar dispositivos electrónicos (transistores) hasta dimensiones nanométricas, ligando claramente la microtecnología con la nanotecnología.

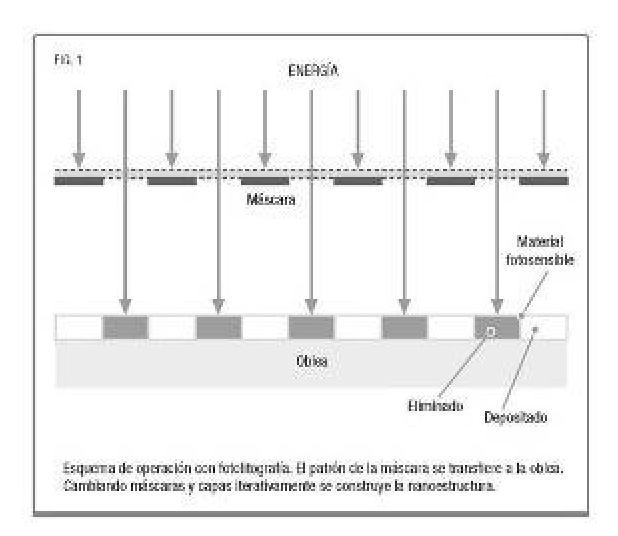
Existen tres grandes técnicas para hacer nanoestructuras con métodos *top-down*: transfiriendo patrones a escala nanométrica (métodos de transferencia de patrones),

eliminando capas o materiales sobrantes existentes en la nanoestructura (métodos sustractivos) o añadiendo capas y sustancias sobre otras (métodos aditivos).

Métodos de transferencia de patrones

Consisten básicamente en copiar un patrón o máscara por transferencia sobre el material objeto de fabricación. Según sea el mecanismo o energía con los que se transfiere el patrón, encontramos dos grandes grupos de procesos: *litografía por haces de energía* (luz, iones o electrones) y *litografía de nanoimpresión*.

La litografía por luz *(fotolitografía)* es la base y fundamento del diseño e integración microelectrónica de circuitos integrados. Es un procedimiento similar al del revelado fotográfico analógico, en el que la máscara es el negativo y la nanoestructura generada es el positivo. Una fuente de energía (luz de determinada longitud de onda) incide sobre un patrón de máscaras que, mediante opacidades/transparencias, deja pasar la energía que incide (o no) sobre capas fotosensibles depositadas sobre la *oblea* (figura 1). La eliminación o permanencia de una capa va modificando la nanoestructura que se construye tras un proceso iterativo con distintas máscaras, capas y componentes. Para el desarrollo microelectrónico se usaba originalmente luz visible como fuente de energía, pero, para avanzar en la escala de integración, se fue usando luz cada vez de menor longitud de onda (ultravioleta, rayos X), hasta alcanzar las dimensiones nanométricas del proceso tecnológico actual.



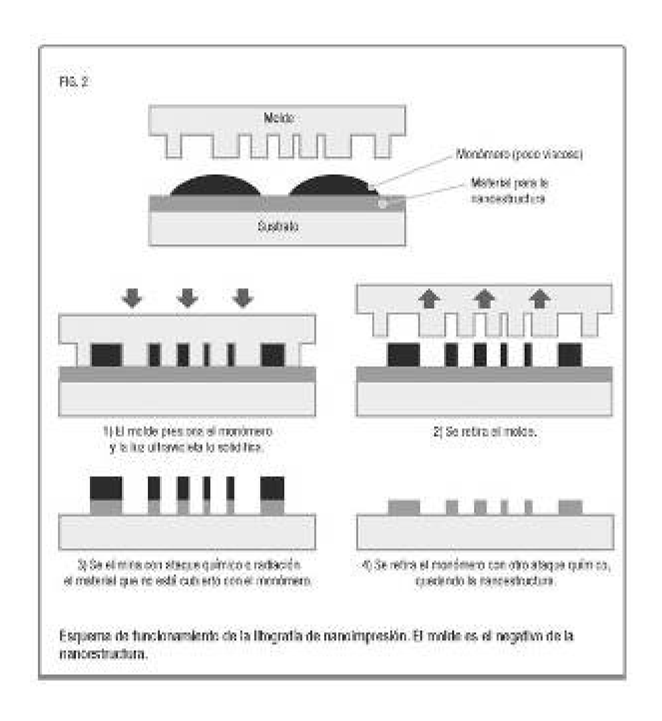
Esquema de operación con fotolitografía. El patrón de la máscara se transfiere a la oblea. Cambiando máscaras y capas iterativamente se construye la nanoestructura.

La litografía por haz de electrones o iones usa un mecanismo similar a la fotolitografía, pero prescinde de las máscaras al emplear un cañón como fuente de electrones o iones que genera un haz que se dirige con precisión a las zonas en las que queremos volatilizar material sensible a la radiación. De hecho, es la técnica usual para hacer máscaras fotolitográficas. La energía de los iones y electrones empleados es mucho mayor que la de la luz para fotolitografía. En la tabla se hace una comparativa de ambas técnicas. La litografía

de nanoimpresión es un método muy barato y rápido de transferencia de patrones. Básicamente consiste en construir (empleando por ejemplo litografía por haz de iones) un molde nanométrico de la nanoestructura, en un material flexible y resistente a altas temperaturas y radiaciones. Una vez realizado el molde, se pueden construir nanoestructuras con la forma del molde en grandes cantidades, repitiendo un proceso de rellenado y vaciado, como el básico que se muestra en la figura 2. El *monómero* es el material auxiliar empleado como relleno y que, 1) es fluido para rellenar todos los huecos del molde, 2) se solidifica frente a un estímulo (por ejemplo, radiación UV) al que el molde es transparente, 3) sirve de máscara para recubrir aquellas áreas del material que queremos conservar, y 4) es sacrificado para obtener la nanoestructura. Los procesos químicos o de radiación deben ser diferentes para eliminar el material de nanoestructura no deseado y para eliminar el monómero. Lo importante es que, como las máscaras en fotolitografía, el molde puede emplearse numerosas veces, disminuyendo el coste de fabricación de las nanoestructuras.

	Fotolitografía	Haz de electrones/iones
Ventajas	Precisión ajustable (puede ser alta) Alta velocidad de exposición Bajo coste relativo	No hay apenas difracción Control simple Mucha precisión
Inconvenientes	Ligera difracción Difícil alineamiento de máscaras Detritus entre la máscara y la oblea	Necesita vacío Sistemas de alto coste Proceso lento

En los métodos por transferencia de patrones se añaden y eliminan capas de materiales en función del proceso que se vaya realizando. Las técnicas de añadido o crecimiento y grabado o eliminación de capas son técnicas bien conocidas y desarrolladas que, además de emplearse en los métodos de transferencia de patrones, nos sirven por separado para hacer nanoestructuras.



Esquema de funcionamiento de la litografía de nanoimpresión. El molde es el negativo de la nanoestructura.

Métodos sustractivos o de grabación

Las técnicas sustractivas, de eliminación o grabado engloban dos grandes grupos en función del entorno en el que se realizan: las técnicas de grabado húmedo *(Wet Etching)* y las técnicas de grabado seco *(Dry Etching)*. Básicamente consisten en eliminar controladamente un material determinado de un área localizada en el proceso para formar una nanoestructura.

El grabado húmedo se realiza por una reacción química entre un sustrato, al que se le quiere extraer parte del contenido, y una sustancia química (grabadora) en estado líquido. La reacción química debe ser controlada, pues no basta con eliminar material, sino hacerlo eficientemente y en la medida justa, evacuando los residuos. Obviamente, las reacciones químicas dependen del material que queramos eliminar, el elemento grabador y el catalizador, que será específico para cada caso. Parte de las moléculas grabadoras que se adsorban en el material y no reaccionen con este, volverán al fluido por un proceso de desadsorción. Aquellas zonas que no deban ser atacadas se cubren con un material que no reaccione con los agentes grabadores.

En el grabado seco, a la vez que reacción química, pueden existir efectos físicos y físico-químicos. La reacción química ocurre entre las moléculas de gas grabadoras y el material sólido, en presencia de catalizadores y en condiciones de presión elevadas, para maximizar el número de moléculas reactivas en contacto con el sustrato. Los efectos físicos se consiguen bombardeando el sustrato con partículas, cuya energía rompe la estructura del material y volatiliza fragmentos del mismo. Este bombardeo de partículas neutras se puede

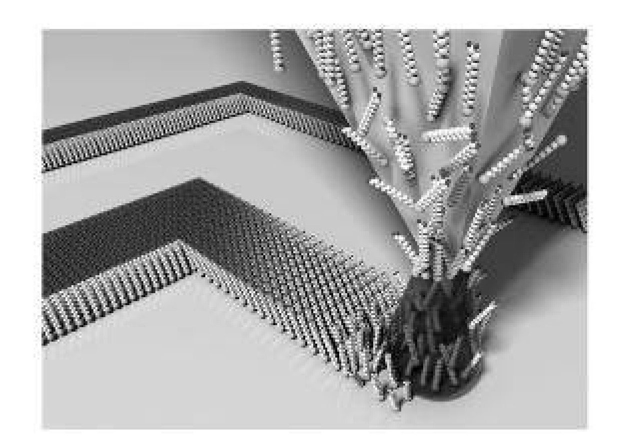
combinar con iones que debilitan la estructura del material, tras reaccionar químicamente con él, grabándolo de forma físico-química.

La tabla muestra una comparativa de las características, ventajas e inconvenientes de las estrategias de grabado húmedo y seco.

	Grabado húmedo	Grabado seco
Direccionalidad	Solo materiales cristalinos	Mayoría de materiales
Coste	Bajo	Alto
Selectividad	Puede ser muy buena	Pobre
Velocidad de grabado	Rápido (1μm/min)	Lento (0,1 μm/min)
Control	Difícil	Simple

NANOLITOGRAFÍA *DIP-PEN*

En 2000, el equipo de Chad Mirkin (Universidad Northwestern, Estados Unidos) patentó la nanolitografía *dip-pen* (DPN), capaz de construir nanoestructuras en conexión con circuitos electrónicos y biomateriales en la escala nanoscópica. La técnica DPN empezó como una técnica de litografía de escaneo por sonda, en la que una punta de un microscopio AFM transfería un material (tiolatoalcano) a una superficie de oro, a modo de dibujo o escritura nanométrica. A partir de entonces se ha convertido en un medio de fabricación de nanoestructuras basadas en «escritura»: la punta del AFM actúa como la «esfera» del bolígrafo, que es recubierta con un compuesto químico o mezcla que actuaría como «tinta», que es luego colocado sobre la superficie, el «papel». El DPN permite una disposición de monocapas de distintos tipos de materiales moleculares, inorgánicos y orgánicos a escala nanométrica en superficies flexibles, creando nanoestructuras estables. Si la «tinta» que se emplea es un material orgánico o biológico, tenemos un mecanismo para combinar nanotecnología inorgánica con nanotecnología orgánica, dando lugar a una estructura *nanobiotecnológica*.



La imagen muestra un proceso de deposición de moléculas en un sustrato, empleando la punta de un microscopio AFM. Las moléculas se encuentran en una solución, donde se «moja» la punta. Posteriormente, se van depositando en el sustrato a través de un menisco de agua existente entre la punta y el sustrato. Las moléculas se van ordenando según su afinidad al sustrato, la velocidad de movimiento de la punta, temperatura y cantidad de agua en el menisco.

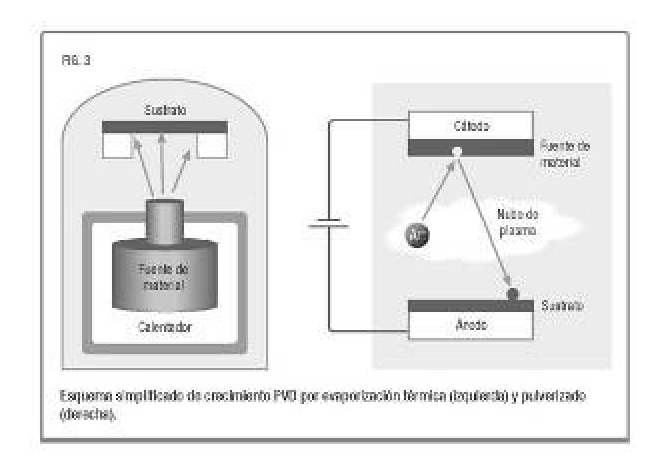
Métodos aditivos o de película fina (Thin-Film)

Los procesos de generación de capas hacen que sobre un sustrato se deposite una (fina) capa de material. Existen dos métodos genéricos, los de deposición física de vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD) y los de deposición química de vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). En ambos casos es un material en estado gaseoso (o nanopartículas en suspensión) el que se deposita formando una capa fina, de solo unos cuantos átomos de espesor y por tanto, de naturaleza nanométrica.

Los procesos PVD se resumen en dos tipos, los basados en evaporación térmica y los basados en pulverizado (figura 3). El proceso por evaporación térmica tiene lugar en una campana cerrada y a baja presión en la que se incluye un recipiente de boca estrecha conteniendo la sustancia que se quiere depositar en el sustrato. Calentando el recipiente, salen las partículas de la sustancia por el cuello a gran velocidad y se van depositando en el sustrato, que se encuentra en la parte superior. Con este método se generan pocos daños en la superficie, aunque la cantidad de material que se puede depositar está limitada.

El proceso de pulverizado está basado en el bombardeo de iones obtenidos de una *nube de plasma* (gas de cargas eléctricas) a muy baja presión. Los iones (positivos) del plasma son fuertemente atraídos por el cátodo y, al impactar sobre el material que recubre el cátodo, extraen de él fragmentos que son depositados sobre el sustrato que se encuentra en el ánodo. Los iones que se han usado para extraer el material vuelven a la nube de plasma, tras anularse el efecto de la fuente, ya que no reaccionan con el material. Aunque la cantidad de material que se puede depositar es prácticamente ilimitada y con una excelente adhesión, el proceso es caro y lento, pudiéndose producir daños en la superficie, debido a la energía de las partículas incidentes en el sustrato.

Los procesos CVD están basados en reacciones químicas entre los componentes del material que se quiera hacer crecer, de forma que el resultado de la reacción es el que se deposite en el sustrato. Para hacer más efectiva la reacción, esta tiene lugar en fase gaseosa en el interior de una nube electrónica de plasma, que actúa como catalizador y por tanto favorece la reacción *(CVD de plasma enriquecido)*. Estos procesos no necesitan hacerse a alta temperatura y tienen como mayor ventaja la buena cobertura de escalones y superficies agudas, que otras técnicas no recubren fácilmente. El principal inconveniente es la contaminación química, pues no siempre se puede garantizar la pureza de los reactivos ni la reacción correcta entre estos. Existen alternativas, como el CVD de baja presión y alta temperatura, que consiguen excelente pureza en las muestras, sometiéndolas a bajo estrés mecánico, aunque es un proceso muy lento.



Esquema simplificado de crecimiento PVD por evaporación térmica (izquierda) y pulverizado (derecha).

METODOLOGÍAS DE ABAJO ARRIBA DE FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

Los procesos de abajo arriba suponen la realización de las nanoestructuras a partir de sus componentes esenciales: átomos y moléculas, siguiendo la idea de Feynman. El máximo control para la manipulación de átomos y moléculas se tiene con los microscopios STM y AFM, con los que es posible realizar una nanoestructura específica moviendo átomo a átomo. Es fácil imaginar que este procedimiento no es rentable si queremos hacer, por ejemplo, nanotubos de carbono para recubrir una raqueta de tenis, ya que necesitaríamos trillones de ellos. Cabe distinguir entonces dos aproximaciones distintas: aquellas que requieren manipulación «artesanal» átomo a átomo (precisas y caras) o aquellas de producción en masa (más imprecisas y baratas). Aunque las primeras tienen interés científico y son mucho más impactantes, las segundas son las que realmente rentabilizan la nanotecnología.

Manipulación nanotecnológica con microscopios STM y AFM

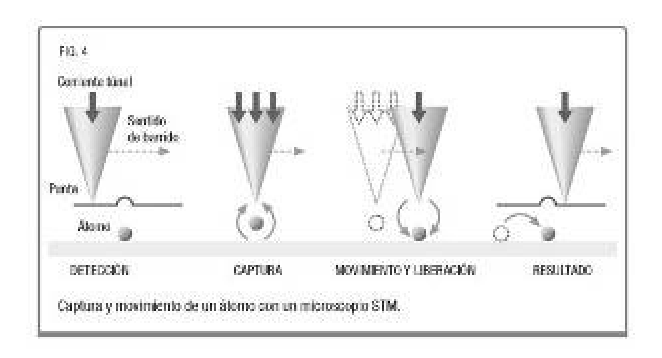
Los microscopios STM y AFM son elementos clave en la nanotecnología moderna, pues permiten a la vez visualizar las nanoestructuras y manipularlas para que operen según un fin deseado. Emplean la técnica conocida como *litografía de escaneo por sonda*, la tecnología de máxima resolución.

El mecanismo de funcionamiento del microscopio STM (figura de la pág. 23) aprovecha la corriente túnel entre la muestra y una punta metálica (tungsteno, platino-iridio, oro) muy fina, fijada a un brazo *piezoeléctrico*, cuya torsión y deformación se controlan eléctricamente de forma muy precisa por la propia corriente túnel amplificada, a través de un lazo de realimentación. Al situar la punta y la muestra a distancias inferiores a 1 nm, fijando de forma precisa la diferencia de potencial entre la muestra y la punta, y por tanto la corriente túnel, se pueden captar electrones (modo de imagen), o átomos completos (modo de manipulación), si la corriente túnel es del orden de nanoamperios o decenas de nanoamperios, respectivamente. En el modo de imagen, los cambios en la altura de la superficie y la densidad de estados electrónicos en la muestra causan cambios minúsculos

en la corriente, que tras amplificarse, forman la imagen. En el modo de manipulación, un aumento controlado de la corriente túnel puede fijar a la punta un átomo específico y, tras trasladarlo al lugar deseado, liberarlo disminuyendo la corriente túnel, tal y como se muestra en la figura 4. Así, una gestión adecuada de la operación permite capturar no solo electrones, sino también átomos completos, permitiendo a la vez visión y manipulación de la muestra, siempre que esta sea metálica.

El microscopio AFM (figura de la pág. 27) es más adecuado para tratar con todo tipo de muestras, incluyendo líquidos. La diferencia clave con el STM reside en la micropalanca y la medida de su torsión vinculada a la fuerza atómica o molecular. La punta (también muy afilada, incluso acabada en un nanotubo de carbono) pasa a ser un cono o pirámide solidaria con la micropalanca, de unas 200 μm de longitud y de constantes mecánicas de deformación bien conocidas.

Para obtener imágenes con el AFM, la superficie es barrida en el plano de la superficie por la punta, contactando con la muestra o muy próxima a ella. Durante el barrido, la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra provoca una flexión de la micropalanca, que es registrada por un sensor (normalmente basado en láser) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. Este último controla un actuador piezoeléctrico que determina la altura de la punta sobre la muestra de forma que la flexión del listón se mantenga a un nivel constante. Representando la altura de la punta frente a su posición sobre la muestra es posible trazar un mapa topográfico de la misma. El modo con contacto es el más preciso pero se pueden dañar la punta y la muestra, mientras que el modo sin contacto se usa para medidas sobre muestras en vacío.



Captura y movimiento de un átomo con un microscopio STM.

Se pueden manipular átomos con el AFM de varias maneras. Una forma efectiva es hacer oscilar la punta verticalmente sobre la muestra, repiqueteando sobre la misma (modo *tapping*). A la vez que se obtienen imágenes midiendo la variación en la frecuencia de oscilación debida a la interacción con la muestra (técnica que se usa para medidas sobre líquidos), se pueden intercambiar átomos de posición, tanto lateralmente como verticalmente. El ajuste de la frecuencia y amplitud de las oscilaciones configura el mapa

energético de las interacciones entre la punta y los átomos, de forma que los reajusta localmente, pudiéndolos mover a voluntad.

Dadas las similitudes entre AFM y STM, en la la mayoría de los equipos comerciales disponibles en la actualidad pueden configurarse ambos modos de funcionamiento. Aunque parezca complejo el uso de estos equipos, las técnicas de operación están bien establecidas y el éxito de la fabricación de la nanoestructura dependerá en gran medida de la complejidad de la misma, además de la experiencia de los operarios y de la calidad de las puntas y del equipo. No son sin embargo apropiados para la producción en masa de nanoestructuras, lo que se hace con los procedimientos que se presentan a continuación.

Síntesis de nanopartículas metálicas mediante vapor supersaturado

Este método consiste en calentar hasta la evaporación un metal del que se quieren hacer nanopartículas o nanocúmulos. Una vez que tenemos el metal vaporizado en un recipiente, abrimos una pequeña abertura y lo liberamos en el seno de un gas inerte (para que no reaccione químicamente con el metal) que esté a mucha menor temperatura. Los átomos del metal, que están en forma gaseosa, se nuclearán y formarán agregaciones de átomos, primero líquidas y después sólidas formando los nanocúmulos o nanopartículas metálicas. Para que el proceso funcione espontáneamente, se tienen que verificar ciertas relaciones entre la tensión superficial de las gotas de metal, las temperaturas del vapor de metal y del gas inerte y la presión de vapor del metal a la temperatura del recipiente y a la temperatura del gas inerte.

Consideremos por ejemplo cobre, que tenemos vaporizado a 1100 °C y 150 mbar de presión. Si lo liberamos en un gas inerte a temperatura y presión ambiente (25 °C y 1013 mbar), solo se formarán espontáneamente gotas de diámetro superior a 0,13 nm. Como el diámetro de un átomo de cobre (0,27 nm) es superior a 0,13 nm, el cobre condensará espontáneamente. Las gotas nanoscópicas pasarán inmediatamente a nanopartículas sólidas, su condición normal a temperatura ambiente.

Esta técnica está basada en principios físicos muy simples de condensación de vapor, que se pueden experimentar en un frío día de invierno: la nube de vaho producida por el aire caliente exhalado de los pulmones está formada por micro y nanopartículas que se condensan por la diferencia de temperatura.

Pero no es suficiente con generar las nanopartículas, hay que o bien construirlas con un control preciso del tamaño o seleccionar de entre todas las generadas aquellas cuyo tamaño nos interese. Dado que el tamaño determina las propiedades de las nanopartículas, esto es fundamental para una aplicación determinada. Los procedimientos para obtener nanopartículas de tamaño fijo son muy complejos y costosos y lo más que conseguiríamos es estrechar la campana de distribución. Es mucho más fácil producir un haz de nanopartículas de varios tamaños y seleccionar de entre ellas las del tamaño que nos interese. Eso se consigue haciendo enorme la diferencia de presión entre el recipiente que

confina la nube y el exterior, de forma que las nanopartículas salgan a gran velocidad y añadiendo al sistema un selector de tamaños.

La selección de tamaños se puede hacer de varias maneras, dependiendo de si las nanopartículas están cargadas o son neutras. Si están cargadas, basta con aplicar un campo eléctrico para que modifiquen su trayectoria en función de la carga y masa de las nanopartículas, de la velocidad del haz, del tamaño de las placas que generan el campo eléctrico y de la tensión. Si las nanopartículas no tienen carga, se puede usar lo que se conoce como lente aerodinámica: se hace pasar el haz por una serie de ranuras de forma que a través de la turbulencia del gas en el que van suspendidas las nanopartículas atrapen a las de mayor y menor tamaño y dejen pasar las de tamaño intermedio. Manipulando las anchuras de las ranuras y la velocidad del fluido se pueden dejar pasar las nanopartículas de interés.

DIFERENCIAS ENTRE MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS (SEM, TEM, STM, AFM)

El microscopio nos permite ver aquello que el ojo humano desnudo no puede alcanzar. Sin ellos no se habrían hecho muchos descubrimientos esenciales en múltiples campos, particularmente en los de la biología, la química o la ciencia de los materiales, entre muchos otros. Los microscopios ópticos, basados en sistemas de lentes que operan con luz visible, nos permiten llegar a una resolución de 500200 nm, estando limitados por las aberraciones y la difracción. Obviamente no permiten llegar a la escala nanométrica, por lo que se necesitan microscopios de alta resolución, los llamados microscopios electrónicos. Pero «microscopio electrónico» es una denominación genérica que engloba a varias familias de instrumentos, que prácticamente no comparten ni principio de funcionamiento ni técnica de operación, pero sí alcanzan a mostrar la ansiada escala atómica. Se trata de los llamados SEM y TEM, verdaderas maravillas de la instrumentación moderna.

De la luz visible a los electrones

En el microscopio electrónico de barrido (SEM) y en el de transmisión (TEM), la luz es sustituida por un haz de electrones y las lentes de vidrio pasan a ser magnéticas (electroimanes). La longitud de onda del haz de electrones es muchísimo menor que la de la luz visible, aumentando por tanto la resolución, alcanzando 3-20 nm. El haz de electrones lo genera un filamento (normalmente tungsteno) y estos son acelerados con un campo eléctrico. El sistema de lentes focaliza los electrones hasta la muestra. Ambos microscopios tienen que actuar en vacío, pues las moléculas presentes en el aire interfieren con los electrones.

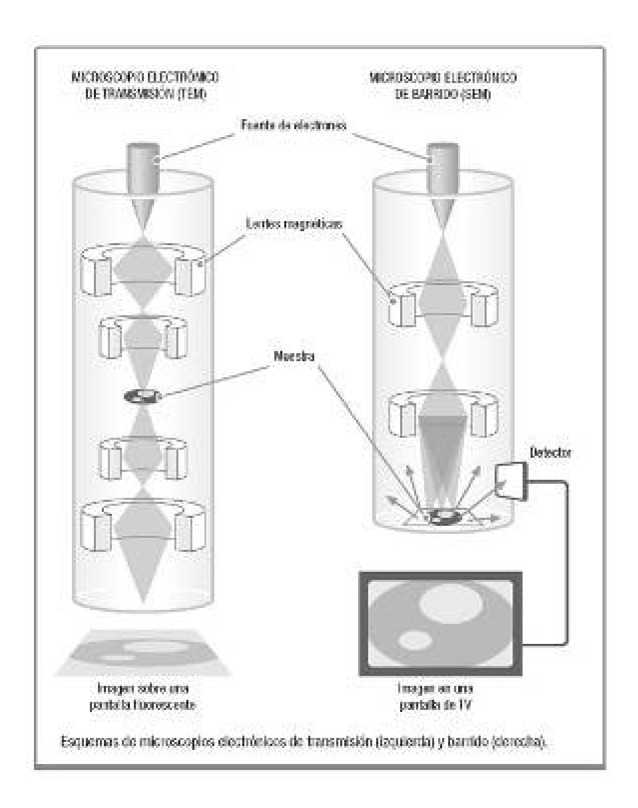
Reconstrucción de la muestra

En los TEM, el haz atraviesa la muestra, que tiene que ser extremadamente fina (200 nm). En el SEM, se capturan los electrones reflejados en la muestra cuando el haz se mueve sobre ella (tiene que poseer un recubrimiento metálico). A partir del mapa de electrones transmitidos (TEM) o reflejados (SEM), se reconstruye la muestra. Los sistemas de lentes aumentan la imagen, que queda registrada en una placa fotográfica o pantalla fluorescente, o que puede mostrarse en una pantalla de TV.

Ver o tocar

Hay diferencias importantes de concepto y funcionamiento entre la familia de microscopios electrónicos SEM y TEM (véase la figura) y la de los de manipulación atómica AFM y STM (véanse las figuras de las págs. 23 y 27). En estos últimos microscopios no hay haz de electrones y la interacción con la materia viene a través de puntas afiladas. La diferencia fundamental en su uso es que en los AFM y STM sí se puede interactuar con la materia,

mientras que el SEM y el TEM solo nos permiten verla. Sin embargo, la capacidad de visión de los AFM y STM es más limitada, pues hay que hacer un barrido (normalmente lento) sobre una superficie pequeña para poder reconstruirla y visualizarla, mientras que en los SEM y TEM se puede obtener una imagen de una nanoestructura con nitidez en unos pocos segundos. En contrapartida, en los AFM y STM no hay que hacer vacío y las muestras no hay que prepararlas específicamente.



Esquemas de microscopios electrónicos de transmisión (izquierda) y barrido (derecha).

Estos procesos de selección de masas fueron decisivos para demostrar la existencia de los números mágicos (número de átomos que componen la nanopartícula), ya que solo se detectaba un número limitado de valores de masas.

Síntesis de aerosoles de nanopartículas

El método de vapor supersaturado es caro por el nivel de vacío requerido, además el proceso de nucleación no es excesivamente rápido. Existen otros métodos más baratos para generar nanopartículas, como por ejemplo el de aerosoles de nanopartículas (un aerosol es un gas con partículas sólidas en suspensión). Este método se puede usar a presión y temperatura ambiente y emplea la chispa o arco voltaico que salta entre dos electrodos del metal del que se van a hacer las nanopartículas, sometidos a una alta diferencia de potencial. La chispa contiene nanopartículas del material que son arrastradas por una corriente de gas inerte, que forma el aerosol. Una vez que se genera el aerosol de nanopartículas, la selección de masas es realizable.

Síntesis química de nanopartículas

Los métodos físicos son idóneos para la generación de nanopartículas metálicas. Para nanopartículas de otros materiales (cerámicos o semiconductores), existen otros métodos basados en reacciones químicas que ofrecen buenos resultados. Estos métodos emplean reactivos que se mezclan en las condiciones necesarias para dar como producto el material que queremos en forma de nanopartículas, ya sea como nanopolvo (agregaciones de nanopartículas) o en suspensiones líquidas, como la solución coloidal de CdSe para QDs con propiedades luminiscentes.

Síntesis de fullerenos y nanotubos de carbono

Los fullerenos y los nanotubos de carbono se obtienen aplicando una fuente de calor (láser) sobre grafito y, sobre todo, a través de un arco voltaico que se consigue conectando dos electrodos de grafito a una diferencia de potencial apreciable, en el interior de una nube de plasma. Los fullerenos que se forman tienen que ser ordenados por su tamaño con un selector de masas, empleándose a nivel industrial un *cromatógrafo*, aparato que aprovecha la diferente razón de paso de moléculas disueltas con diferentes tamaños a través de filtros como gel de sílice o alúmina.

Con este proceso también se forman y quedan adheridos en el cátodo nanotubos de carbono de pared múltiple. Sin embargo, no se forman nanotubos de pared simple, ni hay control sobre los tipos de nanotubo que se forman (número de paredes o quiralidad). Para conseguir nanotubos de pared simple se incluyen en el grafito del cátodo nanopartículas metálicas que actúan como catalizador.

Otro modo de conseguir el crecimiento de nanotubos de carbono de pared simple es colocar un nanotubo de pared múltiple en una atmósfera de carbono vaporizado a 600 °C, e irradiar nanopartículas metálicas, que van haciendo que los átomos de carbono formen paulatinamente una terminación redondeada del nanotubo interior, que a su vez va creciendo haciendo cada vez más largo el nanotubo. Una vez tengamos la longitud deseada, detenemos el crecimiento y cortamos la terminación, si fuera necesario.

En este capítulo se han presentado algunos esquemas y procedimientos de fabricación de nanoestructuras, con distintas estrategias y enfoques. Sin embargo, hay muchos más, cada uno con sus ventajas e inconvenientes, costes y distintos compromisos entre cantidad generada y calidad del producto fabricado.

Aplicaciones de la nanotecnología

Las aplicaciones tecnológicas son una de las razones de ser de la ciencia, ya que permiten poner el saber científico al beneficio directo de la humanidad a través de instrumentos que le sean de utilidad. La nanotecnología, lejos de ser un juego de científicos y tecnólogos interesados en llegar al límite del conocimiento, nos está proporcionando todos los días nuevas aplicaciones y mejoras de las existentes. Y dado su carácter transversal, lo hace en

cualquier ámbito. Por no ser exhaustivos y centrarnos en campos de indiscutible importancia para la sociedad actual, presentaremos algunas de las aplicaciones en los campos de salud, electrónica, materiales y energía.

LA NANOTECNOLOGÍA EN NUESTRA SALUD

Al hombre siempre le ha subyugado la idea de intervenir en los procesos involucrados en la vida para curar enfermedades, aumentar la calidad de vida y alargarla en lo posible. Un objetivo fundamental de la biología y la medicina es entender cuáles son los mecanismos de ingeniería molecular, responsables últimos de la vida. Conocerlos y actuar sobre ellos se traducirá necesariamente en el diagnóstico y posterior cura de enfermedades. Piénsese por ejemplo en el diagnóstico genético y las terapias génicas, basadas en la detección y corrección de anomalías en el ADN. La nanotecnología está llamada a tener un papel estelar en estas tareas; si se observa detenidamente el contenido de la tabla de la página contigua, se constatará que los fundamentos de la vida se encuentran en la escala nanométrica. La integración de la nanotecnología con la biología trae como consecuencia el nacimiento de la *nanobiotecnología*, con diversas variantes, como la *nanomedicina*.

Más allá de una mera cuestión de tamaños, la vida se puede entender como un conjunto de nanomáquinas moleculares perfectamente acopladas entre sí. Si bien ahora es cuando estamos empezando a entender esos funcionamientos y acoplamientos, ya existen conocimiento y tecnología suficientes para mejorar puntualmente alguno de estos procesos. Ese es el objeto de la nanobiotecnología: realizar un estudio o pronóstico molecular más preciso, encaminado a la mejora de los procesos diagnósticos y terapéuticos, así como a la creación de nuevas terapias y fármacos dirigidos a la medicina personalizada.

Desde la irrupción de la nanotecnología, sus potenciales aplicaciones médicas han jugado un papel relevante para tratar de resolver ciertos problemas persistentes en los tratamientos médicos convencionales. El tratamiento del cáncer ha sido uno de los principales ámbitos de investigación en nanotecnología, ya que las terapias convencionales (quimioterapia, radioterapia) son altamente tóxicas, y es difícil concentrarlas en los tejidos tumorales. La nanotecnología permite que se minimice el daño causado sobre el tejido sano, ya que ayuda a detectar con más precisión las células tumorales y a actuar casi exclusivamente sobre ellas. Estamos en el comienzo de una etapa donde se espera que la nanotecnología juegue un papel relevante en el cuidado de la salud, realizando tareas de diagnóstico y detección rápidas, réplica de funciones del cuerpo (órganos artificiales), reparación de tejidos y a nivel celular (medicina regenerativa), antibióticos basados en nanomáquinas, prótesis mejoradas, control molecular del organismo, etc. Incluso, en un futuro a largo plazo, nanorrobots inteligentes capaces de detectar y curar enfermedades *in situ*.

Objeto	Magnitud	Medida (nm)
Átomos y moléculas	Diámetro del átomo de hidrógeno	0,05
	Tamaño de la molécula de agua	0,10
	Distancia entre átomos de carbono en grafeno	0,14
	Diámetro del átomo de uranio	0,35
Aminoácidos	Glicina (aminoácido más pequeño)	0,42
	Triptófano (aminoácido más grande)	0,67
Nucleótidos ADN	Citosina (nucleótido de ADN más pequeño)	0,81
	Guanina (nucleótido de ADN más grande)	0,86
	Adenosina trifosfato (ATP, fuente de energía)	0,95
ADN	Diámetro (doble hélice)	2,0
Proteínas	Insulina (hormona)	2,2
	Elastina (material de soporte celular)	5,0
	Hemoglobina (transporte de oxígeno)	7,0
	Albúmina (clara de huevo)	9,0
	Lipoproteína (portador de colesterol de forma globular)	20
	Ribosoma (orgánulo celular para síntesis de proteínas)	30
	Fibrinógeno (para la coagulación de la sangre)	50
	Gránulos de glucógeno del hígado	50
Virus	Poliomielitis	25
	Gripe	60
	Mosaico del tabaco	120
	Bacteriófago T_2	140
Bacterias procariotas	*Francisella tularensis*	200 × 700
	Estreptococo pneumoniae	800 × 800
	Escherichia coli	1000 × 3000
	Bacilo del ántrax	1000 × 10000
Células	Eritrocito humano (glóbulo rojo)	1000 × 5000
	Linfocito humano (glóbulo blanco)	12000
	Cianobacteria oscillatoriae (eucariota)	8000 × 50000
	Espermatozoide humano (cabeza/flagelo)	7000 / 50000
Cabello humano	Diámetro de un cabello rubio fino	25000
	Diámetro de un cabello moreno grueso	100000

La nanomedicina agrupa hoy en día dos áreas principales: el *nanodiagnóstico* y la *nanoterapia*. El nanodiagnóstico contempla todas las labores de detección de enfermedades usando nanoestructuras de algún tipo, teniendo como principal ventaja que permiten un alto grado de localización de las células que originan la enfermedad. Ya se emplea para análisis *in vitro* (sobre muestras de sangre o tejidos) y en breve para análisis *in vivo* (implantándolo en el organismo). La nanoterapia incluye no solo la liberación controlada de fármacos (nanofármacos), sino también otras terapias, como las basadas en temperatura (hipertermia).

Los especialistas del nanodiagnóstico

El primer paso para el tratamiento de la enfermedad es detectar que existe. La detección precoz y el diagnóstico rápido son la garantía de éxito en numerosas enfermedades, especialmente el cáncer, donde si se consigue identificar con precisión el tipo de cáncer y localizar las células cancerosas, el pronóstico de curación se acerca al 100 %. Existen muchas técnicas de diagnóstico en las que la nanotecnología tiene mucho que aportar; veremos alguna de ellas.

Diagnóstico por imagen: nanopartículas magnéticas, metálicas y QDs

Estas técnicas se emplean para la detección de algunos tumores. Las células cancerosas tienen en su membrana ciertas proteínas llamadas receptores, que están especializadas para unirse a moléculas específicas. En cierto modo, son su mecanismo de comunicación con el exterior. Una forma de detectar si en un tejido hay células cancerosas consiste en poner en contacto el tejido bajo estudio con las moléculas que atrapan los receptores en la membrana de esas células. Si esas moléculas quedan atrapadas, el diagnóstico es positivo.

La mayoría de las técnicas de diagnóstico *in vivo* basadas en este principio emplean nanopartículas (nanovectores), que son programadas o *funcionalizadas* para localizar un determinado tipo de células tumorales. Para que la detección sea posible, es necesario recubrir la nanopartícula de moléculas con un doble objetivo: permitir enlazarse con los receptores de las células tumorales (detección del tumor) y evitar que las nanopartículas sean atacadas por el sistema inmunológico humano (protección frente a macrófagos y glóbulos blancos). Una nanopartícula de 100 nm sin protección tarda unos minutos en ser expulsada del organismo (pueden ser horas si el tamaño es de 10 nm). Una vez que tenemos la nanopartícula recubierta para pasar desapercibida y adherirse a la membrana de la célula tumoral, hay que conducirla a la zona del organismo que va a ser analizada. Ese proceso de orientación del nanovector se conoce como *direccionamiento*. El direccionamiento es esencial para que el diagnóstico sea efectivo y existen dos tipos fundamentales: *direccionamiento magnético* y *direccionamiento biológico*, normalmente a través del sistema circulatorio.

El direccionamiento magnético consiste en llevar las nanopartículas (magnéticas) con un imán a la zona de análisis. Como las nanopartículas del principal material magnético, el hierro, son muy tóxicas, hay que recubrirlas con una capa de oro (no tóxico) de unos átomos de espesor o utilizar materiales no tóxicos menos magnéticos, como óxidos de hierro. El tamaño óptimo de las nanopartículas es de unos 100 nm (un solo dominio magnético) pero la técnica no es muy adecuada para tejidos profundos porque los campos que magnetizan las partículas tendrían que ser muy intensos y pueden dañar los tejidos sanos.

El direccionamiento biológico requiere recubrir las nanopartículas con moléculas afines a los receptores de las células tumorales. A fin de cuentas, esa afinidad tiene como consecuencia un proceso de búsqueda bioquímica que no tiene que ser gobernado desde el exterior, sino que es espontáneo. Los recubrimientos pueden ser anticuerpos, aptámeros (trozos de cadenas de ADN), péptidos (grupos de aminoácidos) o ácido fólico.

Las células tumorales generan en su superficie antígenos específicos al tipo de cáncer. En los tipos de cáncer en los que se conoce la combinación antígeno-anticuerpo se pueden producir artificialmente estos anticuerpos y enlazarlos a las nanopartículas, por lo que estas últimas se unirán a las células tumorales. Los anticuerpos son moléculas proteicas grandes, de unos 20000 átomos, en forma de «Y» con una base común y brazos con extremos específicos para cada antígeno. Para disminuir el tamaño de los recubrimientos de las nanopartículas, se usan aptámeros o péptidos que se sintetizan para conjugarse con los

receptores tumorales. En estas células tumorales suele haber también muchos receptores de ácido fólico, por lo que también se usa como recubrimiento.

Como consecuencia del direccionamiento, ya tenemos nanopartículas adheridas a las células tumorales. ¿Por qué se mejora el diagnóstico por imagen? Porque las nanopartículas muestran una alta sensibilidad a estímulos externos, operando como potenciadores de contraste en sistemas de captación de imágenes por resonancia magnética (IRM), imágenes por ultrasonido, etc. Veamos tres casos particulares donde la ganancia en contraste es enorme y por tanto la capacidad de detección y localización.

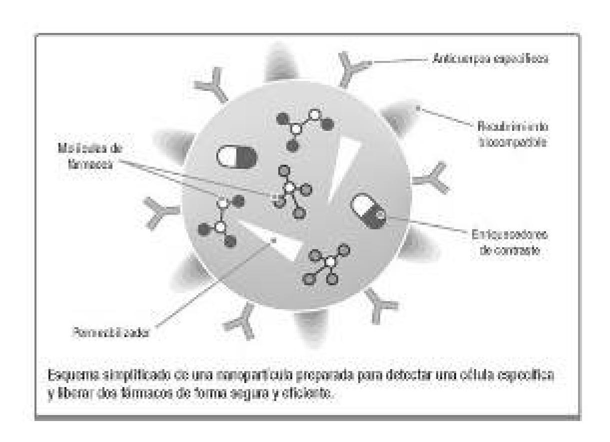
La IRM se basa en que todos los núcleos de hidrógeno (protones presentes en los tejidos del cuerpo) tienen un momento magnético y pueden considerarse como pequeñas barras magnéticas. Frente a un campo magnético externo, al ser un protón una partícula cuántica, solo puede adquirir dos posibles magnetizaciones: paralela (mismo sentido del campo) o antiparalela (sentido contrario al del campo). Al ser la magnetización paralela de menor energía, la mayoría de los protones la siguen. Si aplicamos un pulso de radiofrecuencia adicional, algunos protones pasarán de magnetización paralela a antiparalela, ganando energía. Cuando se retira el pulso, los momentos de los protones van volviendo a la situación original emitiendo en forma de luz la energía que habían ganado con el pulso. Como la cantidad de luz emitida depende de la disposición y el entorno químico de los átomos de hidrógeno, se formará una imagen de los tejidos. En presencia de nanopartículas con momentos magnéticos apreciables, el tiempo que tardan los dipolos de las nanopartículas en volver a la situación original tras el pulso disminuye considerablemente, por lo que aumentará el contraste de la imagen. También con el pulso aparecen (y luego desaparecen) componentes laterales del campo magnético cuya detección mejora también el contraste.

BALAS MÁGICAS: EL PRIMER PASO HACIA LA «TERANÓSTICA» EFECTIVA

El diagnóstico rápido y la terapia adecuada al mal detectado son vitales para sanar numerosas enfermedades, sobre todo el cáncer. La *teranóstica* designa la diagnosis y la terapia que se realizan en la misma actuación clínica, que cuentan con el soporte de la nanotecnología al generar vehículos de acceso a tejidos enfermos o células malignas desde el interior. El objetivo es aumentar la seguridad y la confianza en los mecanismos que lleven estos vehículos al lugar adecuado, detecten el patógeno, den el aviso de que se ha encontrado (diagnóstico) y actúen en consecuencia (liberando el fármaco, por ejemplo). Eso se parecería a una «bala mágica», una especie de misil biológico que busca su diana y solo estalla cuando la encuentra.

Directa al corazón del problema

La figura muestra una nanopartícula ideal para el tratamiento de un determinado tipo de cáncer, una auténtica bala mágica. Estará recubierta de anticuerpos del antígeno que recubre los patógenos a atacar y de moléculas que la hagan invisible al sistema inmunitario, así como de material enriquecedor de contraste y de moléculas permeabilizadoras que faciliten la penetración. El contenedor puede ser un liposoma, en el que hemos incluido dos fármacos diferentes. Después inyectaremos en el torrente sanguíneo las nanopartículas, que se concentrarán en torno al tejido enfermo y liberarán los fármacos en el interior de las células.



Esquema simplificado de una nanopartícula preparada para detectar una célula específica y liberar dos fármacos de forma segura y eficiente.

Asimismo, se pueden obtener imágenes mejoradas mediante nanopartículas de oro. Si estas tienen un diámetro de unos 80 nm, dispersan gran parte de la luz que incide sobre ellas, permitiendo localizar la partícula. Seleccionando la luz de una frecuencia adecuada, la nanopartícula emitirá hasta 100000 veces más fotones que, por ejemplo, la *fluoresceína* (una molécula fluorescente usada comúnmente en formación de imágenes), excitada por la misma intensidad de luz. Las aplicaciones de esta técnica están limitadas a regiones cercanas a la superficie debido a la alta absorción de la luz visible por parte del tejido.

Finalmente analicemos el uso de nanopartículas semiconductoras (QDs) para diagnóstico por imagen. Tras ser excitados con luz UV, los QDs emiten luz visible de un color dependiente de su tamaño, siempre que sean inferiores a 10 nm (el tamaño medio del excitón electrón-hueco). Si ubicamos distintos receptores biológicos a QDs de distintos tamaños, podemos obtener mapas de colores de tejidos o células, según sea la adhesión de los QDs a las células. Como la luz visible no atraviesa tejidos de gran espesor, están más indicados para estudios *in vitro* (sobre tejidos fuera del organismo), como magnífico material de tinción. El semiconductor que más se usa es el seleniuro de cadmio ($CdSe$), recubierto de otros semiconductores (ZnS, por ejemplo).

Diagnóstico integrado en un sistema: *Lab-on-a-chip*

El campo del diagnóstico no se ciñe solo a las nanopartículas. Existen gran cantidad de sistemas de sensado (biosensores) basados en otras nanoestructuras que, si son incorporados dentro de un mismo microsistema, junto con una electrónica de control y procesado de información, forman lo que se conoce como laboratorio-en-un-chip *(lab-on-a-chip)*. Frente a un laboratorio convencional, el *lab-on-a-chip* puede realizar pruebas diagnósticas muy rápidas y simples empleando muy poca cantidad de tejido o fluido. El coste en recursos humanos y equipos se reduce considerablemente. Un ejemplo son los medidores de glucemia (cantidad de glucosa en sangre) que usan los diabéticos: son rápidos, efectivos, simples de usar y baratos. El concepto está avanzando muy rápidamente y ya hay equipos para detectar *in vitro* varias moléculas a la vez (algunas cancerígenas) con una sola gota de sangre.

Las nanoestructuras detectoras suelen ser matrices de nanohilos o nanoporos, impregnados de receptores de las moléculas a detectar, o transistores en cuya puerta se hayan depositado tales receptores. La forma de impregnar o adherir los receptores puede hacerse empleando la técnica DPN (usando los receptores como tinta). Existen varios métodos para conseguir que se adhieran moléculas receptoras a materiales inorgánicos, como el Si o SiO_2, sobre los cuales no tienen afinidad. Existen moléculas, como por ejemplo la estreptavidina, que se une por un lado fuertemente al sustrato de Si o SiO_2, y por el otro a la biotina (vitamina B7 o H), que conjuga (se vincula químicamente) a numerosas proteínas y a ciertas estructuras de ADN. Este «pegamento», por tanto, es capaz de atrapar ciertas moléculas de interés. El mecanismo de detección supone explotar alguna característica fácilmente medible (conductancia, frecuencia de oscilación, etc.) de la nanoestructura, siempre que su valor antes y después de detectar la molécula sea claramente medible y diferente. También se puede hacer pasar la punta del AFM sobre la matriz para detectar la biomolécula.

El uso de estos *labs-on-a-chip* en aplicaciones *in vivo* (sistemas implantables) está restringido por la necesidad de suministrarles energía y conectarse con el exterior, pero sobre todo por la posible toxicidad de los mismos.

Nanomedicina

A día de hoy, la mayoría de aplicaciones médicas de la nanotecnología implican la interacción entre nanopartículas o nanotubos de carbono y células. Las células son de tamaño del orden de la micra, típicamente miles de veces mayores que las nanopartículas o nanotubos. Ya se ha visto cómo, empleando los medios adecuados, se pueden adherir nanopartículas a células específicas (fundamentalmente tumorales) para mejorar el diagnóstico y localizar el tejido enfermo. El siguiente paso es atacar la célula maligna. En eso precisamente es en lo que se está basando la nanomedicina actual, en aniquilar esas células con los nanovectores, como si fueran «balas mágicas». Hay dos estrategias básicas en las que se ha avanzado ya mucho: la terapia por hipertermia y la liberación controlada de nanofármacos.

Hipertermia

La *hipertermia* o cura por calor (calentar un tejido hasta que mueran los agentes que causan la enfermedad) ha sido empleada por la humanidad desde el antiguo Egipto. De hecho, la fiebre es un proceso de hipertermia natural. Las células humanas tienen programado cierto grado de autoaniquilamiento *(apoptosis)* para controlar el desarrollo y crecimiento de los tejidos (unos diez mil millones de células mueren diariamente). En el rango de 42 a 45 °C las células humanas se vuelven muy sensibles a la apoptosis, especialmente las cancerosas. Por ese motivo, es de enorme interés aumentar la temperatura de las células cancerosas, para que mueran, sin dañar las células sanas.

Desde el punto de vista nanotecnológico, una vez que se han adherido nanopartículas a las membranas de las células tumorales (y solo a ellas), la terapia por hipertermia emplea un mecanismo externo para aumentar la temperatura de las nanopartículas hasta que las células cancerosas alcancen los 42 °C durante aproximadamente media hora, lo que requiere una densidad de potencia de aproximadamente 0,1 W/cm^2. Se debe dispersar una cantidad suficiente de nanopartículas en la zona tumoral para lograr esa potencia, teniendo en cuenta que, ni todos los mecanismos externos, ni todas las nanopartículas, tienen la misma capacidad de producir calor. Por ejemplo, si se usan nanopartículas de óxido de hierro de 10 nm capaces de generar 10 W/g, necesitamos 10 mg de nanopartículas por cm^3 de tejido a calentar; eso son aproximadamente $3{\cdot}10^{14}$ nanopartículas. Si la densidad de células tumorales en un tumor es de aproximadamente 10^8 por cm^3, se requieren unos 3 millones de nanopartículas por célula. El objetivo es alcanzar la máxima eficiencia con el menor número de nanopartículas posible y con el mínimo daño posible al tejido sano. Veamos dos mecanismos para generar hipertermia.

Uno de ellos es la aplicación de campos magnéticos alternos sobre nanopartículas magnéticas. Al estar la nanopartícula fijada a la célula, el momento magnético de la nanopartícula rota para orientarse en el mismo sentido que el campo magnético, absorbiendo de este en cada semiciclo una energía *E*. Cada vez que el campo hace un cambio de sentido (cada 1/f segundos), la nanopartícula libera esa energía *E*, que se transforma en calor, elevando la temperatura de la célula. Existen diversas variantes para aumentar la eficiencia (¡hasta 150 W/g!), modificando el material y dimensiones de las nanopartículas o aumentando la frecuencia del campo magnético (no se pueden usar campos magnéticos muy grandes para no dañar tejidos sanos). Se suelen usar nanopartículas de óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) de entre 3 y 15 nm, y campo $B \times f \leq 600$ T/s.

Otro mecanismo para generar hipertermia es aplicando radiación infrarroja sobre nanopartículas de oro. El tejido vivo es relativamente transparente a la radiación infrarroja, es decir, lo traspasa sin dañarlo. Sin embargo, las nanopartículas de oro absorben esa radiación y se calientan, consiguiendo el efecto de aumentar la temperatura de las células cancerosas a las que están adheridas. El tamaño de las nanopartículas tiene gran influencia en la cantidad de radiación que se absorbe y se dispersa (figura de la pág. 75): en nanopartículas pequeñas (20 nm) la extinción (absorción+dispersión) se debe casi exclusivamente a la absorción, mientras que en nanopartículas más grandes (80 nm) la absorción y la dispersión contribuyen aproximadamente igual. Así, las nanopartículas pequeñas son buenas para la hipertermia, las grandes son buenas para el diagnóstico y existe un tamaño óptimo para llevar a cabo ambas funciones, en torno a 50 nm. En tal caso, un solo diámetro de nanopartícula puede usarse para diagnóstico y terapia.

Liberación controlada de medicamentos

La dosificación y administración adecuada de fármacos es un aspecto clave en la curación de enfermedades. Una dosis no adecuada (insuficiente o por exceso) o una absorción y una

metabolización incorrectas pueden acarrear problemas importantes al paciente. La nanotecnología nos está acercando a la liberación inteligente de fármacos, es decir, aplicar el fármaco en la cantidad justa, allá donde se necesite. Si bien estos procesos requieren todavía de muchos ajustes y personalización, los primeros pasos se han dado ya en la liberación controlada de los medicamentos. La nanotecnología permite trabajar con cada molécula del fármaco, con el fin de liberarlo en el tejido o células enfermos. En un escenario ideal, cada molécula del fármaco se liberaría dentro de cada célula enferma y el fármaco sobrante se elimina sin liberarse. Hay varias técnicas que posibilitan estas acciones, empleando nanopartículas magnéticas o encapsulando el fármaco en nanopartículas médicas o nanotubos de carbono.

Nanopartículas magnéticas

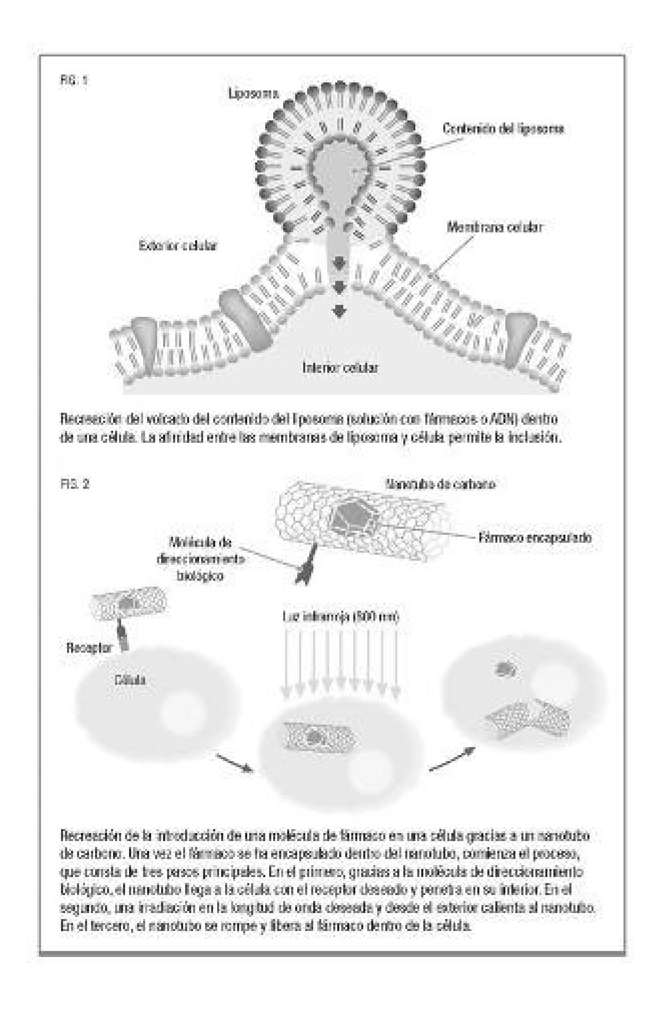
Una molécula de fármaco puede asociarse a una nanopartícula magnética con un sustrato adhesivo. El sistema nanopartícula-fármaco puede llevarse por el torrente sanguíneo a la zona enferma del organismo, pasando a los tejidos enfermos y asociándose a células enfermas, si además del fármaco tienen un receptor específico asociado que reconoce las células malignas (como se hace para diagnóstico). Una vez que la nanopartícula está anclada a la célula, sometemos el tejido a un campo magnético alterno. Si la nanopartícula de hierro tiene un tamaño lo bastante grande (aproximadamente 100 nm), el campo magnético alterno hace rotar la nanopartícula, liberando el fármaco por acción mecánica (para hipertermia no rota la partícula, sino el dipolo magnético al ser mucho más pequeña, 3-15 nm).

Encapsulamiento de moléculas de fármacos

Con este sistema, el fármaco va en el interior de una nanoestructura, recubierta de material biocompatible y protegido por tanto del ataque del sistema inmunológico. Las distintas técnicas de direccionamiento (magnético o biológico) llevan a la nanoestructura al lugar de destino deseado, liberándose el fármaco con un estímulo externo o espontáneamente. Si además somos capaces de introducir la nanoestructura en el interior de la célula objetivo para liberar el fármaco en ella, se convierte en un mecanismo muy seguro y eficiente. Las nanoestructuras que mejor funcionan son los liposomas y nanotubos de carbono, capaces de atravesar las membranas celulares:

— Liposomas. Son compartimentos esféricos cerrados de hasta 100 nm, compuestos por una membrana biológica (normalmente extraída de la soja) que envuelve un líquido en el que se disuelve el nanofármaco. La naturaleza impermeable de la membrana hace que no interfiera con la mayoría de las sustancias dentro del organismo, salvo con la membrana de células: cuando el liposoma se encuentra una célula, tiende a fusionarse con su membrana, ya que las membranas de liposoma y células son afines, liberando su contenido en el interior. Si el direccionamiento funciona correctamente, la célula objetivo es la atacada exclusivamente, pero es difícil evitar que se ataque a células sanas. Por ese

motivo se ha utilizado mucho en cosmética para tratar todo tipo de células, sin distinción. La figura 1 muestra su mecanismo de acción.



Recreación del volcado del contenido del liposoma (solución con fármacos o ADN) dentro de una célula. La afinidad entre las membranas de liposoma y célula permite la inclusión.

Recreación de la introducción de una molécula de fármaco en una célula gracias a un nanotubo de carbono. Una vez el fármaco se ha encapsulado dentro del nanotubo, comienza el proceso, que consta de tres pasos principales. En el primero, gracias a la molécula de direccionamiento biológico, el nanotubo llega a la célula con el receptor deseado y penetra en su interior. En el segundo, una irradiación en la longitud de onda deseada y desde el exterior calienta al nanotubo. En el tercero, el nanotubo se rompe y libera al fármaco dentro de la célula.

— Nanotubos de carbono. El nanotubo se fabrica haciéndolo crecer alrededor de la molécula, siguiendo procesos de fabricación específicos para cada fármaco (diámetro y quiralidad adecuada a su tamaño). Una vez que se ha hecho llegar a la membrana celular, el nanotubo la atraviesa si se encuentra en una solución acuosa. Una vez dentro de la célula, el nanotubo absorbe energía generada externamente, en ciertos rangos de frecuencia (luz infrarroja a 800 nm, radiofrecuencia a 13,56 MHz) que prácticamente atraviesan y no afectan a los tejidos sanos. La absorción de energía hace que aumente la temperatura de la célula (efecto deseado de hipertermia) y se rompa el nanotubo, liberando el fármaco. La figura 2 lo muestra de modo simplificado.

Hay muchas otras aplicaciones en el área de la salud, pero es imposible profundizar en todas ellas. Cabe destacar la síntesis de biomateriales para medicina regenerativa, o la actividad antimicrobiana de las nanopartículas de plata, que atacan las membranas de las bacterias, desactivándolas (están llamadas a sustituir a la lejía como uno de los más efectivos sistemas de desinfección).

El avance en nanomedicina está condicionado por las enormes restricciones que tiene su uso en humanos: estudios clínicos concienzudos que duran varios años, análisis de toxicidad, efectos secundarios, biocompatibilidad, etc. El tiempo medio que se tarda en autorizar el uso de un medicamento es de quince a veinte años, así que dado el poco tiempo que lleva la nanotecnología con nosotros, es lógico que aún no esté completamente implantada. En Europa había, a finales de 2014, 70 nanoproductos en ensayos clínicos, 44 en el mercado y 15 nanofármacos. Pero los primeros pasos ya se han dado y el camino está expedito para seguir avanzando.

LA NANOTECNOLOGÍA EN LA SOCIEDAD DE LA INFORMACIÓN

La microelectrónica del silicio nos ha sumergido de lleno en la sociedad de la información y las comunicaciones. La electrónica prácticamente nos rodea, no solo en los *smartphones*, *tablets* y ordenadores que usamos continuamente, sino en todos los productos de consumo, transporte e industria, y la red que nos envuelve: internet. Un *smartphone* tiene varios chips con miles de millones de transistores integrados en una tecnología nanométrica, que le permiten operar a altísima velocidad con señales de audio, imágenes, vídeo, etc., y ejecutar numerosas aplicaciones simultáneamente. Todo ello ha sido posible por la continua miniaturización del tamaño de los transistores y los procesos fotolitográficos, que ha permitido incorporar cada vez más funcionalidad en los circuitos electrónicos, con menos recursos de área y consumo y mayor velocidad de operación. El ingeniero de Intel Gordon Moore (n. 1929) predijo esta tendencia en 1965, enunciando su famosísima ley: «El número de transistores en un chip y el número de operaciones que se realizan por segundo crecerán exponencialmente». Esto pronosticaba un crecimiento exponencial también en la complejidad, prestaciones y capacidades operativas de los sistemas electrónicos que, contra todo pronóstico, se ha ido verificando fielmente hasta la actualidad (efectivamente, el número de transistores y de operaciones se duplica cada año y medio). Aunque continuamente se ha ido poniendo fin a la validez de la ley de Moore por limitaciones en el proceso tecnológico, siempre se ha ido encontrando la forma de saltar todos los obstáculos mediante cambios y mejoras en los procesos. Hay que tener en cuenta que al final de la década de 1960, la anchura mínima de un transistor en un proceso *CMOS* (el más extendido) era de 10 µm. A finales de los 80 se bajó de 1 µm. A mediados de los 90 ya se entró experimentalmente en la era nanométrica, llegándose a los 100 nm. En 2005 se bajó de los 50 nm y en 2010 de 22 nm (estos datos son de tecnologías experimentales, las desarrolladas industrialmente tienen un retraso de entre tres y cuatro años). Actualmente ya hay anchuras experimentales de 7 nm para transistores, habiendo desarrollo industrial de 20 nm. Hoy en día se está en condiciones de asegurar la validez de la ley hasta 2020. ¿Qué pasará después? ¿Qué soluciones habrá cuando la tecnología CMOS haya llegado a su límite? O, ¿tiene límite la tecnología CMOS? La Asociación de Industrias Semiconductoras ha establecido la coexistencia de dos escenarios futuros para la nanoelectrónica: «More Moore» (extensión de la validez de la ley de Moore por más tiempo, integrando sistemas completos en un chip *System-on-a-Chip*, SOC) y «More than Moore» (compatibilizar la nanoelectrónica existente con nuevos dispositivos nanoelectrónicos, biológicos, mecánicos,

etc., para formar nanosistemas bioelectrónicos, mecatrónicos, etc., llamados *Sistems-In-Package*, SIP).

En ambos escenarios, la nanotecnología está llamada a jugar un papel crucial. De hecho, lo lleva jugando desde hace mucho tiempo, desde que la tecnología CMOS alcanzó unas dimensiones mínimas del proceso tecnológico de 100 nm, allá por 1996. En 1999 se fabricó un transistor experimental MOS de solo 18 nm, con un canal formado por 70 átomos. Desde ese momento se habla de nanoelectrónica, aunque se hayan seguido empleando las metodologías *top-down* que tan satisfactoriamente han funcionado durante décadas para la microelectrónica. La incursión durante la última década en procesos tecnológicos CMOS con dimensiones inferiores a los 25 nm, nos introduce de lleno en una nanoelectrónica donde está apareciendo una problemática creciente en cuanto a las limitaciones de los procesos, pero también más nanodispositivos y nuevos materiales que abren alternativas de futuro para la era post-CMOS, más allá de 2020. Ya se han diseñado transistores con 4 y hasta 1 átomo, lo que da idea de las posibilidades que ofrece la nanotecnología.

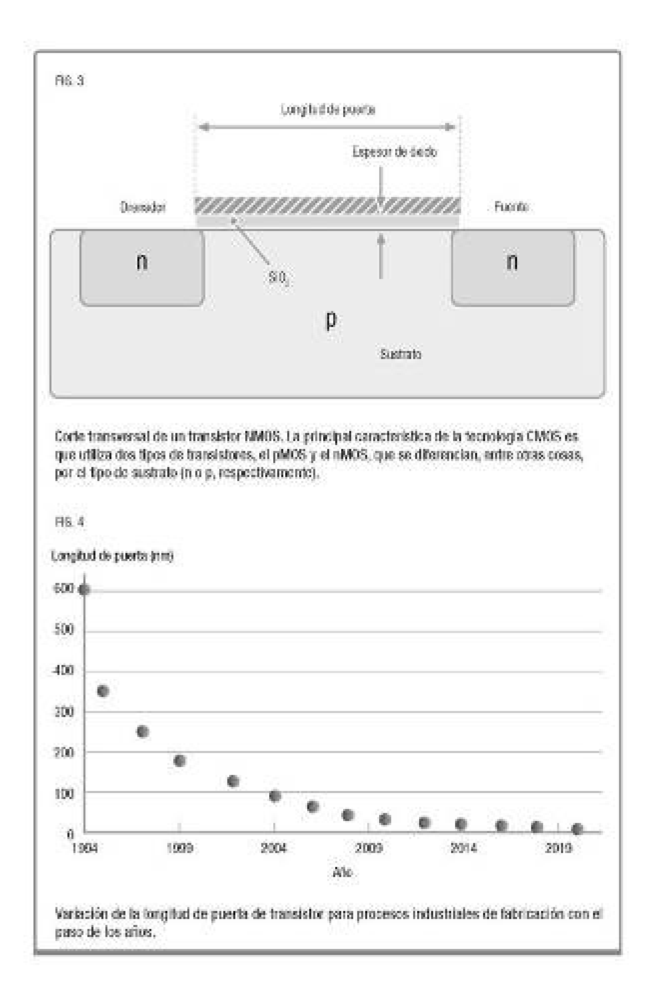
Limitaciones nanotecnológicas a las tecnologías CMOS actuales

Los procesos tecnológicos de realización de circuitos integrados actuales emplean sofisticadas técnicas de fotolitografía, emigrando hacia el uso de láseres de luz ultravioleta y fuente de rayos X, realizando máscaras de pocos nanómetros de anchura. El escalado de la tecnología, hacer los transistores más pequeños, requiere también hacer las capas más finas. El factor limitante de un proceso tecnológico CMOS es la longitud de la *puerta de transistor* y el parámetro que más determina las prestaciones de los transistores es el espesor de la capa de óxido aislante (normalmente SiO_2, aunque ya existen otras alternativas de óxidos metálicos) que existe entre la puerta y el sustrato (véase el esquema del transistor en la figura 3). Esa capa llega a ser en tecnologías actuales de solo 1,5 nm de grosor, lo cual quiere decir que es el espesor de solo unas pocas moléculas. Si esa capa tiene algún defecto, provocado por la presencia o no ¡de unas pocas moléculas!, puede hacer que un parámetro de funcionamiento varíe considerablemente y dos transistores, aparentemente iguales, tengan comportamientos muy distintos. Esto genera variaciones en el resultado del proceso, que exigen nuevas técnicas de diseño, materiales y dispositivos alternativos.

Otro inconveniente del escalado es el espesor mínimo al que se puede llegar. Para que sea útil, una capa de cualquier material debería tener tres subcapas: la superior y la inferior, que hacen de frontera con el material de arriba y de abajo, y la interior, que da la funcionalidad (como si fuera un sándwich, las dos rebanadas de pan y el contenido). Eso supone exactamente tres moléculas de espesor: ¿cómo asegurar que las capas sean exactamente de tres moléculas en un proceso industrial, que debe ser rápido y preciso? Además, si el objetivo de esa capa de óxido es servir de aislante entre la puerta (metálica) y el sustrato (semiconductor), ¿cómo evitar que la traspasen cargas por efecto túnel? Las longitudes de puerta en procesos industriales, actualmente en 20 nm, se espera que lleguen a 5 nm en 2020 (figura 4). Los espesores de óxido, actualmente de 1,5 nm, llegarán a ser de 1 nm. Pero no podrán ir más allá.

Nuevos dispositivos

Al entrar en los procesos nanotecnológicos profundos, por debajo de 20 nm, el proceso tecnológico *bulk-CMOS* (que se lleva usando desde la década de 1970) deja de ser operativo. El modo de operación del transistor que corta *(OFF)* o deja *(ON)* pasar corriente entre la fuente y el drenador según sea la tensión de puerta, tiene muchos déficits, sobre todo porque no se consigue cortar toda la corriente cuando está en OFF. Se tiene por tanto que acudir a otras estructuras de transistor, como las SOI (el sustrato está aislado) y FinFET (emplean tecnologías no planares en 3D, y son los miembros más prometedores de la familia de transistores multipuerta). Para estas nuevas estructuras ya hay resultados experimentales muy positivos y de hecho están siendo incorporadas a los procesos industriales de integración de circuitos.



Corte transversal de un transistor NMOS. La principal característica de la tecnología CMOS es que utiliza dos tipos de transistores, el pMOS y el nMOS, que se diferencian, entre otras cosas, por el tipo de sustrato (n o p, respectivamente).

Variación de la longitud de puerta de transistor para procesos industriales de fabricación con el paso de los años.

SUPERCONDENSADORES, ¿LA ALTERNATIVA NANOTECNOLÓGICA A LAS BATERÍAS?

Los *condensadores* son dispositivos eléctricos capaces de almacenar carga (y energía) eléctrica, con amplio uso en circuitos eléctricos de todo tipo. Básicamente lo forman dos placas metálicas separadas por un material aislante. Las placas, sometidas a una diferencia de potencial, adquieren una determinada carga eléctrica, positiva en una de ellas y negativa en la otra, siendo nula la variación de carga total. La cantidad de carga que

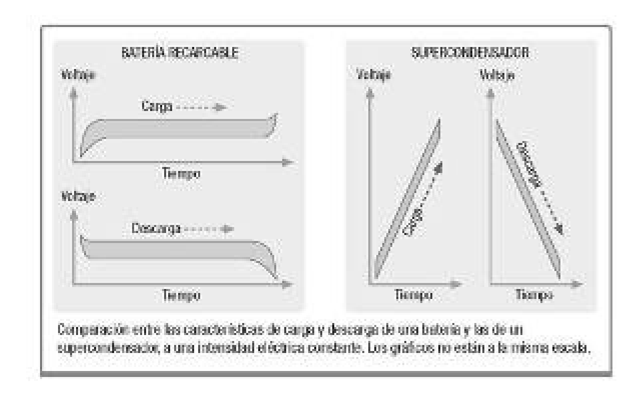
puede almacenar un condensador es el producto de la diferencia de potencial y la capacidad del mismo, magnitud medida en faradios (culombios/voltio). Los condensadores convencionales tienen capacidades de unos pocos milifaradios, por lo que no pueden almacenar mucha carga. Para almacenar carga en grandes cantidades, se han desarrollado los *supercondensadores*, con capacidades de hasta miles de faradios, capaces de almacenar gran cantidad de energía para aplicaciones de energía verde (coches híbridos y energías renovables) y biomédicas (alimentación de implantes activos). Un supercondensador basa su principio de funcionamiento en el aumento del área de las placas sustituyendo la interfase cerámica o polimérica entre las placas por un material poroso de carbono en una disolución electrolítica (de óxido metálico), produciendo un aumento en el área de las placas y por tanto en la capacidad.

Nanomateriales para los supercondensadores

La aportación de la nanotecnología a los supercondensadores está en la sustitución de los electrodos de carbono por nanoestructuras de carbono que aumentan enormemente la superficie de las placas, aumentando extraordinariamente la capacidad del supercondensador. Existen numerosas pruebas que emplean fullerenos, nanotubos y nanopilares de carbono o espuma de grafeno, con capacidades enormes. Además, dada la alta conductividad del grafeno y los nanotubos de carbono, los supercondensadores se cargan más rápidamente. Se están consiguiendo experimentalmente, empleando nanopartículas de RuO_2 en solución acuosa como electrolito, capacidades de hasta 500 F/g y capacidad por unidad de área de 1,11 F/cm^2. La densidad de energía es de 40 Wh/kg y la densidad de potencia de 130 kW/kg, manteniendo el mismo comportamiento después de 8000 ciclos de carga y descarga.

Posibles sustitutos de las baterías

Hoy en día innumerables aparatos portables son alimentados por baterías. Una alternativa viable es emplear supercondensadores para proporcionar energía eléctrica. El inconveniente que tienen es que se descargan con excesiva rapidez y no almacenan tanta energía, pero superan a las baterías en densidad de potencia (véase la figura), en carga más rápida y en poder realizar múltiples cargas-descargas sin el efecto memoria que acorta la vida de las baterías. En ciertas aplicaciones biomédicas, cuya electrónica no requiere un aporte de energía importante (implantes neuronales, biosensores o dispensadores de fármaco implantados), los supercondensadores están llamados a sustituir a las baterías. El uso de supercondensadores ahorraría la intervención quirúrgica de reemplazo de las baterías al agotar estas la cantidad de ciclos de carga-descarga. La energía se puede obtener por recolección del entorno o por carga desde el exterior.



Comparación entre las características de carga y descarga de una batería y las de un supercondensador, a una intensidad eléctrica constante. Los gráficos no están a la misma escala.



Supercondensador flexible desarrollado por el equipo de James Tour en la Universidad Rice. El dispositivo puede ser apto para electrónica flexible, incluyendo la integrable en prendas de vestir.

Otros dispositivos nanoelectrónicos de enorme proyección usan QDs depositados sobre un sustrato. A partir de ellos pueden construirse *celdas q-bits* para futura computación cuántica o transistores de electrón único (*single-electron transistors,* SET). Los SET son QDs situados entre dos electrodos. Según sea la tensión de un tercer terminal (Vg), algún electrón atravesará el QD por efecto túnel, desde la fuente hasta el drenador. Opera como un transistor, pero la carga que circula en conducción siempre será múltiplo de la carga de un electrón (pueden pasar varios electrones).

¿Es posible sustituir el silicio por nuevos materiales?

Sustituir al silicio en el diseño de circuitos es muy complicado. Durante décadas, sus materiales competidores (semiconductores de los grupos III y V de la tabla periódica y sus compuestos: Ge, AsGa, SiC, InP, GaN, etc.) no han podido desbancar al silicio salvo en aplicaciones muy específicas (alta potencia o alta velocidad). De hecho, el 99,9% de los circuitos integrados operativos hoy en el mundo son de silicio. Visto que el futuro de la nanoelectrónica del silicio está acotado en el tiempo por las limitaciones en el proceso CMOS, los investigadores están buscando nuevos materiales o nuevas configuraciones del silicio (por ejemplo en nanohilos).

El carbono, ya sea en láminas de grafeno o nanotubos, está ofreciendo resultados muy interesantes en cuanto a rapidez y prestaciones, sobre todo por la alta movilidad de sus electrones en comparación al silicio. Combinándolo con el silicio están ofreciendo velocidades 100 veces superiores. Sin embargo se degradan más rápidamente (aunque existen soluciones de recubrimiento con nanohilos metálicos de larga duración). Alrededor del grafeno y de los nanotubos está naciendo la *nanoelectrónica del carbono*, todavía en sus orígenes, pero con resultados previos excelentes. Una aplicación directa del carbono en aplicaciones no necesariamente nanotecnológicas son los circuitos orgánicos o flexibles, que están inundando el mercado. Usando polímeros de carbono de diferentes características como sustrato, material conductor, semiconductor y aislante, se pueden imprimir circuitos con un coste extraordinariamente bajo, al estar los componentes diluidos en la tinta. La combinación de estos circuitos flexibles con electrónica convencional, además de nanotubos

y nanopartículas de carbono, será sin duda protagonista de la electrónica de consumo de bajo coste en un futuro próximo.

Otro escenario en el que la nanoelectrónica juega un papel fundamental es en la combinación con nanomáquinas moleculares o celdas biológicas. La igualdad de tamaños permite la convivencia de circuitos electrónicos con materiales biológicos, lo que posibilita hacer circuitos de detección de moléculas (nanosensores) y procesado nanoelectrónico de señal biológica. En tal sentido se han dado los primeros pasos en la implementación de puertas lógicas basadas en moléculas, dando origen a la electrónica biológica y molecular. En este escenario, se explota la variación en longitud, conductancia o luminiscencia de ciertas moléculas en función del estímulo (mecánico, eléctrico o luminoso) al que se las someta. Midiendo la respuesta, tenemos un comportamiento similar al de una puerta lógica, que genera un valor lógico de salida frente a estímulos lógicos de entrada. Todavía se está lejos de realizaciones industriales en este ámbito.

MATERIALES APORTADOS POR LA NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología ha traído nuevos materiales hasta ahora inexistentes y ha mejorado considerablemente las propiedades de los ya existentes. A nivel industrial se están usando en diversidad de aplicaciones con indudable éxito. Veamos algunos casos.

Catalizadores en la industria química y medioambiental

Los catalizadores sirven para potenciar o acelerar reacciones químicas y se utilizan ampliamente (hasta un 90%) en la producción a gran escala de productos químicos y farmacéuticos, incluyendo el procesado de la gasolina y la fabricación de plásticos. Se estima que más del 20% del producto interior bruto de los países industrializados conlleva de un modo u otro el empleo de catalizadores. Las propiedades catalíticas de un material están drásticamente influenciadas por la forma y tamaño de las partículas que lo forman. Muchos de los catalizadores utilizados hoy en día en la industria emplean nanopartículas de metal y óxido de metal (1-10 nm) que aumentan enormemente el área de contacto entre el material activo del catalizador y el gas o líquido que los rodea. Se explota pues la altísima relación superficie-volumen que caracteriza a las nanopartículas, así como su alto potencial superficial, conductividad eléctrica y resistencia mecánica. Los nanocatalizadores pueden diseñarse a medida para optimizar el rendimiento de una determinada reacción química. Por ejemplo, desde que en 1987 se demostró que las nanopartículas de oro inferiores a 5 nm actúan de forma efectiva como catalizadores, no han cesado de encontrárseles aplicaciones medioambientales: oxidación del monóxido de carbono, descomposición de moléculas tóxicas en aguas residuales, etc. La progresiva sustitución de catalizadores de metales preciosos por nanocatalizadores a medida (por ejemplo, el platino en los catalizadores de los tubos de escape en coches) mejora el rendimiento de la reacción química, reduce los costos del proceso, disminuye la contaminación ambiental y el gasto energético.

Tejidos nanotextiles y nuevas propiedades de las fibras

Un tejido *nanotextil* es un tejido formado por nanofibras artificiales o un tejido natural (lana, algodón…) al que se le ha añadido una capa de nanopartículas a partir de una solución de las mismas. La técnica de fabricación y el material empleado otorgan al tejido, y por tanto a la prenda de vestir, unas características específicas que pueden convertir un tejido normal en: ropa autobronceadora, prendas climatizadas (aislantes o autocalentables), tejidos antibacterianos, ropa autoperfumada, tejidos ultraflexibles, trajes de baño de secado instantáneo, tejidos transpirables y secos, prendas reductoras del cansancio (descargan energía electrostática), telas que no se manchan, ropa de camuflaje «invisible» que absorbe el olor corporal y la radiación infrarroja emitida por la persona que la lleva, etcétera.

Por ejemplo, un recubrimiento de nanopartículas de plata u óxido de zinc convierte una prenda en antibacteriana. La liberación de perfume o sustancia bronceadora tiene lugar al liberarse la sustancia almacenada en nanopartículas por el efecto del calor corporal. Las telas que no se manchan tienen estructuras autolimpiables parecidas a las hojas de loto, de forma que repelen la mayoría de los líquidos. Los tejidos aislantes incorporan nanohilos de plata que reflejan hasta el 90 % del calor que reciben del cuerpo (el mejor jersey de lana solo refleja el 20 %). La ropa de camuflaje tiene un recubrimiento de nanopartículas de oro que absorbe la radiación infrarroja del cuerpo y nanofibras que atrapan las moléculas orgánicas responsables del olor. Ya se han desarrollado prendas que monitorizan el estado de recuperación de heridas cutáneas, liberando cuando se necesite agentes desinfectantes, pijamas capaces de detectar fiebre en bebés o equipos de trabajo capaces de detectar y aliviar la fatiga corporal. Las posibilidades son casi ilimitadas. Los costes de algunos de estos productos son todavía muy altos, pero ya hay numerosas líneas de producción activas que han inundado el mercado con ropa resistente a humedad y manchas o que no necesita planchado.

Más allá de estos tejidos de propiedades específicas, se han desarrollado los primeros tejidos inteligentes, capaces de detectar constantes vitales, dolor, transmitir señales de alarma, etc. Basados en electrónica empotrada o flexible, pueden operar como pantalla, teléfono móvil, reproductor de música, etc. La moda ya los está incorporando y se ven asiduamente en algunos desfiles de modelos.

Membranas

Las membranas son elementos bidimensionales (superficiales) que sirven de interfase o frontera entre dos medios. En el caso de las membranas semipermeables, sirven para aislar o dejar pasar componentes de un medio a otro, de forma selectiva. Las membranas naturales (como por ejemplo la celular) son imprescindibles para la vida, pues permiten el intercambio de materiales entre el interior y el exterior de los depósitos que recubren, facilitando por tanto los procesos de filtrado (por ejemplo, los que tienen lugar en el riñón para depuración de la sangre). Las membranas artificiales se usan en numerosos procesos de filtrado, aplicados a la purificación de sustancias. Así, en la industria medioambiental sirven para la depuración de aguas residuales, potabilización y desalinización de agua, etcétera.

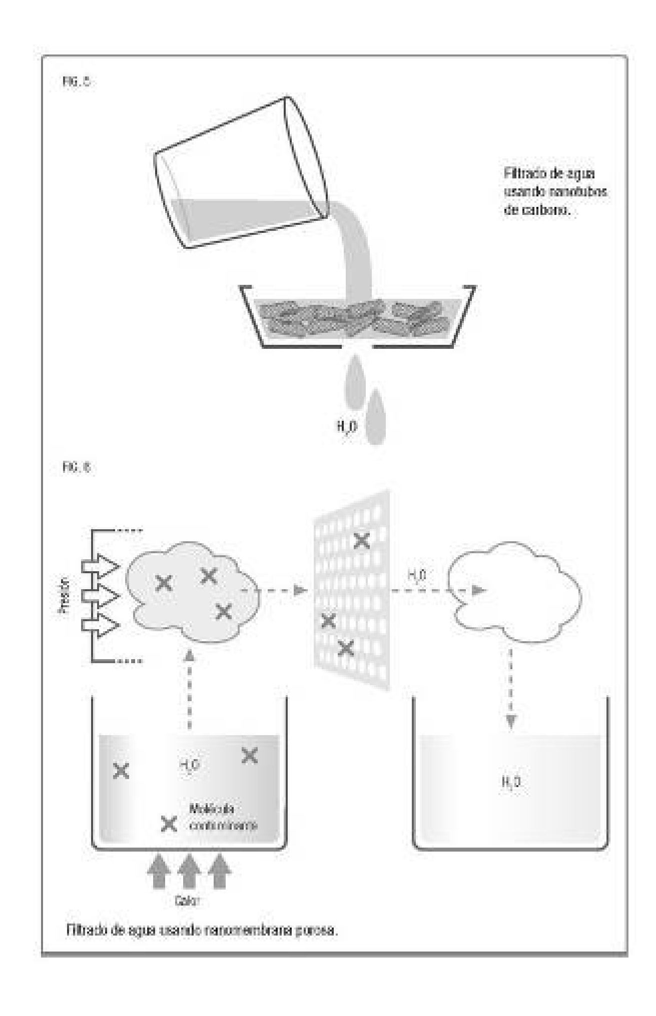
Dentro de estas aplicaciones, supongamos una membrana que separa dos fluidos que contienen en suspensión partículas de una sustancia que queremos eliminar. Para que el paso de sustancias a través de la membrana se produzca, es necesaria la existencia de una fuerza impulsora entre ambos lados de la membrana, la cual puede ser de diferente naturaleza: diferencia de presión, diferencia de concentración, potencial eléctrico, etc. Una vez establecido el flujo, el diferente grado de paso de unas sustancias respecto de otras se produce por criterios físicos (tales como el tamaño del poro) o químicos (como la solubilidad y difusión en la membrana, etc.). Supongamos que estamos en un sistema de filtrado por diferencia de presión con una membrana porosa, como el de ósmosis inversa. El tamaño del poro y de la membrana determinarán la eficiencia y el caudal de flujo, respectivamente. ¿Cómo puede ayudar la nanotecnología? Diseñando membranas con materiales nanoporosos, cuya amplitud de poro sea controlable (aumentará la eficiencia) y cuya superficie efectiva sea mayor (aumentará el caudal). En este caso, los materiales nanotecnológicos van destinados a la construcción de membranas específicas para nanofiltración (rango entre ósmosis inversa y ultrafiltración), de especial aplicación para la purificación y reciclado de agua (eliminación de las aguas residuales de restos de pesticidas, metales pesados, nitratos, materia orgánica, etc.), desmineralización del suero lácteo y ajuste de la concentración de lactosa y proteínas, purificación de sustancias, filtrado de aire (atrapamiento de partículas en el ambiente), etc. Las membranas tendrán que ser diseñadas con materiales compatibles con su uso (por ejemplo hidrófobos si van a filtrar agua) y con el diámetro de poro requerido para el material a retirar.

Veamos dos ejemplos simples, representados en las figuras 5 y 6. La 5 corresponde a una solución comercial ya existente que permite potabilizar el agua de forma instantánea en pequeñas cantidades. Un filtro de nanotubos de carbono permite depurar agua mediante dos mecanismos: todas las partículas y materia orgánica en suspensión quedan atrapadas en la red (no pasan por exclusión de tamaño en los poros de los nanotubos) y, por efecto de adsorción, las moléculas de pequeño tamaño son atrapadas por los átomos de carbono. Las moléculas de agua pasan a través de los poros de los nanotubos sin oposición. Aunque no utiliza energía, el número de usos está limitado a la obstrucción de los nanotubos, teniéndose en tal caso que reemplazar la membrana. En la figura 6, supongamos que tenemos agua que ya ha sido microfiltrada (no presenta algas, bacterias ni partículas de tamaño apreciable en suspensión) y ultrafiltrada (nanopartículas y moléculas de gran tamaño). ¿Cómo eliminar moléculas de pequeño tamaño, como por ejemplo metales pesados u óxidos metálicos? Si calentamos el agua para obtener vapor y la pasamos a alta presión a través del filtro nanoporoso de carbono, el tamaño de los nanoporos solo deja pasar las moléculas de agua, que precipitan a forma líquida al estar el segundo recipiente a menor temperatura. Los metales y óxidos metálicos, de mayor tamaño, quedan atrapados en la membrana. El sistema gasta energía, pero se obtiene agua de gran pureza.

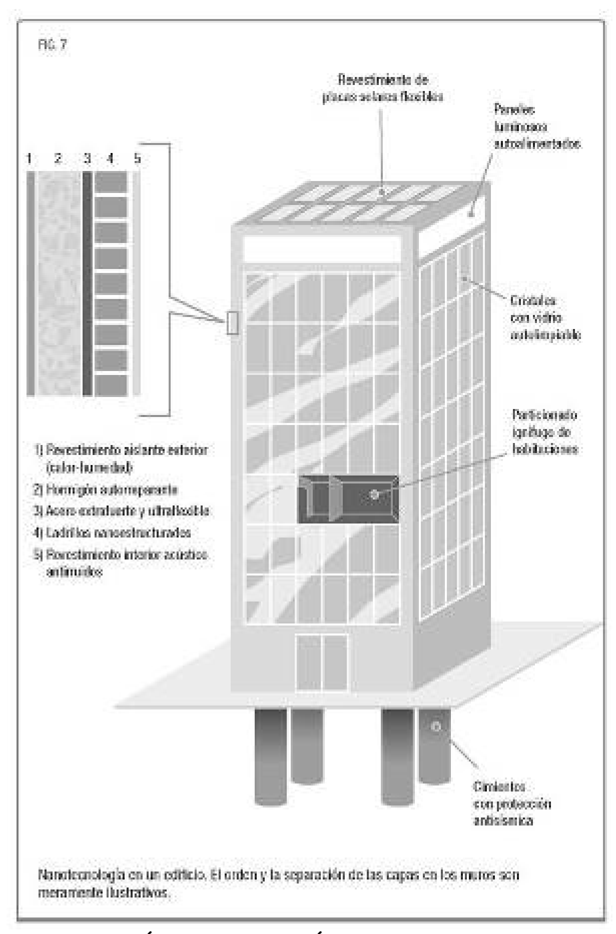
Construcción

Los materiales de construcción y revestimientos están siendo mejorados también con la nanotecnología, generándose familias enteras de nanocompuestos. Por ejemplo, los

componentes del hormigón pueden optimizarse: la sílice (SiO_2) en forma de nanopartículas densifica la microestructura resultante mejorando sus propiedades mecánicas (de 3 a 6 veces), además de reducir la degradación originada por las filtraciones de agua y el calcio disuelto, aumentando la durabilidad. Los ladrillos nanoestructurados son más ligeros y resistentes que los convencionales. La adición de nanopartículas de cobre al acero de las estructuras reduce la fatiga y disminuye la probabilidad de fractura por estrés mecánico. Por otro lado, recubrir de nanotubos de carbono el acero le confiere una gran fortaleza, por ejemplo para tirantes de puentes o colgaduras. Los cristales también reciben beneficios de la nanotecnología: el recubrimiento con nanopartículas de dióxido de titanio protege los cristales de ralladuras, y cataliza reacciones químicas con agentes contaminantes y bacterias, manteniendo la apariencia de limpios. Además pueden proteger del fuego si se inserta entre los vidrios un recubrimiento de nanopartículas de SiO_2, que actúa de cortafuegos evitando el paso de calor en caso de incendio. Con el revestimiento adecuado, pueden proteger el interior de la luz y el calor exterior. Algunos de los edificios que se construyen hoy en día (figura 7) ya tienen esos vidrios, que se muestran limpios en todo momento.



Las nanopinturas también están alcanzando un alto grado de desarrollo, al proporcionar como revestimiento las propiedades que se deseen, en especial mayor adhesión y durabilidad, debido a sus características autorreparadoras (por autoensamblaje). Las pinturas que incorporan nanopartículas de carácter hidrófobo son muy usadas en náutica para proteger los metales de la corrosión marina, mientras que las que incorporan nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) capturan y atacan la polución orgánica e inorgánica. Incluso existen pinturas con nanopartículas de acción insecticida para matar a mosquitos transmisores de enfermedades. Las posibilidades en este campo son enormes, conducentes a la «casa inteligente», empotrando electrónica con sensores para controlar temperatura, humedad, toxinas, etc., bloqueando radiaciones y contaminantes no deseados, iluminando paredes, creando ambientes, etcétera.



Nanotecnología en un edificio. El orden y la separación de las capas en los muros son meramente ilustrativos.

NUEVAS FUENTES DE ENERGÍA: PRODUCCIÓN Y ALMACENAMIENTO

El comienzo del siglo XXI está marcado por la búsqueda incesante de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles, no solo por la escasez de los mismos, sino por el efecto negativo que tienen sobre el cambio climático. El aprovechamiento de las energías renovables está alcanzando cotas muy elevadas, pero insuficientes. La nanotecnología está

aportando a esta búsqueda soluciones en varios ámbitos, entre las que destacan las células solares de alta eficiencia y las pilas de combustible. Todo ello contribuye a lo que se conoce como «nanotecnología verde».

Energía solar fotovoltaica

A partir de la energía solar y aprovechando el efecto fotoeléctrico, las células solares pueden generar electricidad. Ya sea para alimentar pequeños equipos o para producir gran cantidad de energía, las células solares se disponen en placas de menor o mayor tamaño. Las placas solares fotovoltaicas actuales emplean silicio que, tras ser excitado con los fotones de la luz solar, hace que transformen la energía de dichos fotones en electrones libres que generan una fotocorriente y, por tanto, energía eléctrica. El rendimiento es relativamente bajo (varía según se use silicio amorfo, monocristalino u otros, pero generalmente inferior al 30%), es decir, no toda la energía de los fotones pasa a ser energía eléctrica, ya que gran parte de ellos se pierde por reflexión o directamente no son absorbidos por los átomos de silicio. La nanotecnología puede mejorar el rendimiento de los sistemas de energía solar existentes de varias formas: desarrollando nuevas células más eficientes, disponiendo las celdas en los paneles de forma óptima, y recubriendo con nanocapas los paneles solares convencionales.

El desarrollo de nuevas células solares explota el uso de nuevos materiales *nanoestructurados* o nanoestructuras de materiales ya empleados. Entre los nuevos materiales nanoestructurados destacan polímeros derivados del petróleo que actúan como semiconductores orgánicos, de costes más bajos que el silicio. Las células de estos materiales son más ligeras, menos frágiles y mucho más flexibles. Esta característica las hace muy adecuadas para la integración en materiales flexibles o en pinturas, incluso en fibras textiles mediante tintas. La fabricación explota las características de autoensamblaje de estas moléculas. Su funcionamiento se basa en la generación de electrones en una capa de polímero por acción de los fotones de la luz solar; estos electrones son cedidos a un material complementario (aceptor de electrones) como por ejemplo una capa de fullerenos C_{60} inmersos en un polímero conjugado con el anterior. Pese a que tiene altos rendimientos, su principal debilidad radica en su tiempo de vida limitado por la degradación de los polímeros cuando son expuestos a la luz solar. Sin embargo su carácter flexible (como plástico o pintura) les otorga una alta capacidad de integración con otros materiales de construcción, lo que ofrece la promesa de costes de producción baratos que permitirán que la energía solar se convierta en una alternativa barata y factible para alimentar todo tipo de productos y en cualquier ubicación.

Emplear el silicio nanoestructurado también es una buena opción. Se ha demostrado que los nanohilos de silicio explotan adecuadamente el efecto fotoeléctrico, consiguiendo hasta una potencia de $2{\cdot}10^{-10}$ W por nanohilo (aunque parezca muy poca potencia, calcúlense todos los nanohilos que caben en el área de un panel fotovoltaico convencional). Experimentos llevados a cabo han demostrado eficiencias en nanotubos de carbono y

grafeno de hasta el 80%, lo cual excede con mucho los valores convencionales. Estos sistemas están siendo desarrollados ahora, en breve se verá si son rentables.

La disposición óptima de las células solares en la placa establece mecanismos para atrapar más energía de la luz, ya sea mediante estructuras en 3D o multicristal, o estableciendo *arrays* (distribuciones regulares) de nanopartículas que absorban la energía de las distintas longitudes de onda de la luz solar (todo el rango de visible, incluso infrarrojo y ultravioleta). Actualmente, la disposición de las células solares en la mayoría de las placas es plana, de forma que la luz reflejada no se aprovecha. Las líneas de desarrollo actuales están buscando la forma de capturar más luz aumentando la superficie de exposición a la luz solar. Una forma es empleando paneles 3D con millones de torres microscópicas (de hasta 100 µm de altura) formadas por nanotubos de carbono. Al capturar casi toda la luz que les llega desde cualquier ángulo, producen hasta 60 veces más energía que una placa convencional. Otra forma es establecer una disposición de las células inspirada en la mariposa morfo azul, que aumenta hasta un 70% la eficiencia gracias a las múltiples reflexiones de la luz entre las células (con este biomimetismo, cada rayo de luz solar reflejado tiene una alta probabilidad de ser captado por otra célula en vez de perderse).

Otra forma de maximizar el rendimiento de la placa es extraer toda la energía posible de todos los fotones que llegan a la misma. Actualmente la mayoría de los fotones útiles para el efecto fotoeléctrico son los más energéticos, los de la componente verde y azul de la luz. Sin embargo se pierden los correspondientes a otras longitudes de onda, o los correspondientes a radiación infrarroja o ultravioleta, que abunda enormemente en la radiación solar. Una forma de aprovechar la energía de todos los fotones es disponer sobre un sustrato fino de silicio una gradilla de nanopartículas metálicas o semiconductoras (QDs). Al incidir sobre ellas la luz, los fotones generan electrones en las nanopartículas, que los ceden al silicio al que están acoplados. Si se emplea la técnica GML, aseguramos un máximo rendimiento porque cada nanopartícula es receptiva a fotones de distinta energía.

La nanotecnología también ayuda a mejorar las prestaciones de paneles (fotovoltaicos o térmicos) ya existentes, haciendo recubrimientos con nanocapas (inferiores a 500 nm) de material transparente (por ejemplo SiO_2) con capacidades hidrofóbicas, catalíticas y autolimpiantes. Las soluciones comerciales aumentan hasta en un 20% la eficiencia de los paneles al aprovechar al máximo la energía solar (siempre presentan aspecto transparente, no reflejan la luz y pueden degradar los contaminantes que se depositen sobre ella).

Pilas de combustible

Una pila de combustible genera energía eléctrica a partir de energía química, que opera gracias al suministro continuo de material combustible. La diferencia con las baterías reside en que estas tienen el material químico en su interior y, por tanto, su vida se ve limitada a la duración de dicho material (son un almacén de energía). En una pila de combustible, la operación es continua mientras siga existiendo aporte de los reactivos, por lo que está preparada para operar ininterrumpidamente. Además, funciona por oxidación del

combustible, no por su combustión, lo que la hace más eficiente que los motores de explosión, por ejemplo. Otro objetivo no menos importante es obtener energía de forma limpia, es decir, que ni los materiales con los que esté construida la pila ni los productos de desecho sean contaminantes. Por eso algunas veces se las llama baterías limpias. Las aplicaciones son muchas y se piensa que el futuro de la automoción puede pasar por estas pilas (ya existen muchos motores híbridos basados en pilas de combustible de muy alta eficiencia).

En una pila típica de combustible basada en el hidrógeno, este se disocia en el ánodo en protones y electrones, los protones pasan a través de una membrana polimérica al cátodo y los electrones alimentan el circuito eléctrico exterior (no pueden atravesar la membrana). Cuando se cierra el circuito, los electrones llegan al cátodo. La reacción de oxidación del hidrógeno en el cátodo forma agua como único residuo, de ahí que no sea contaminante. Las reacciones químicas que tienen lugar en la superficie de los electrodos, pese a ser espontáneas, son muy lentas y necesitan la presencia de un catalizador, normalmente platino. El principal aporte de la nanotecnología reside en la optimización del proceso de catalización mediante nanoestructuras: si sustituimos los electrodos de platino por una capa gruesa de nanotubos o nanopartículas metálicas, aumentamos enormemente la superficie del catalizador y con ello la velocidad de la reacción y por tanto la eficiencia de la pila. Se ha llegado a eliminar el platino de los electrodos, con el consiguiente abaratamiento de costes.

Los avances nanotecnológicos en baterías recargables de ion-litio también son muy impactantes, pues los ánodos de grafito (que ya sustituyeron a los de níquel-cadmio) están siendo sustituidos por ánodos nanoestructurados con nanopartículas de titanato de litio. El tamaño de estas nanopartículas es 100 veces menor que las de grafito, por lo que la distancia que los iones de litio tienen que recorrer para ser extraídos en el proceso de descarga es mucho menor y proporcionan una mayor potencia. Sus propiedades electroquímicas permiten la introducción a alto ritmo de iones litio en su interior, lo que disminuye considerablemente el tiempo de recarga de la batería. Al tener los iones litio el mismo tamaño que los huecos que ocupan las nanopartículas, los efectos de fatiga del material se reducen drásticamente alargando la vida de la batería. Finalmente, el titanato de litio no reacciona químicamente con el electrolito de la batería cuando la temperatura se eleva, con lo que mejora la seguridad de operación.

En este capítulo hemos realizado un recorrido por las aplicaciones de la nanotecnología que más impacto tienen en nuestra sociedad: salud, electrónica, materiales y energía. No es una lista exhaustiva, pues hay muchas otras áreas de aplicación que no se han mencionado. Intentar hacer una lista con todas sería una tarea vana, pues la cantidad es casi ilimitada. Lo importante es que la nanotecnología pone los medios, en tanto que la imaginación humana pone el resto.

El futuro y los límites de la nanotecnología

Ya hemos visto el pasado y el presente de la nanotecnología. ¿Qué nos traerá en el futuro? ¿Dónde está el límite de la nanotecnología? ¿Seríamos capaces de reconocer el mundo dentro de cien años, cambiado por efecto de la nanotecnología? ¿Conocemos los efectos secundarios de la nanotecnología? ¿Daremos los pasos adecuados, o nos equivocaremos como tantas veces nos ha ocurrido? ¿Qué fronteras debemos evitar que pase la nanotecnología? Estas no son meras preguntas retóricas, sino que tienen un trasfondo que nos debe hacer reflexionar. La evolución tecnológica ha puesto en nuestras manos una herramienta poderosa, que como todas las herramientas, hay que saber usar bien. Tratemos de dar respuestas.

Hacer previsiones es complicado, pero no es difícil adivinar los próximos pasos a dar, viendo cuál ha sido la evolución de la nanotecnología en los últimos años.

En el área de la salud son claros los objetivos a alcanzar (máxima curación con el menor daño secundario posible), pero son muchas las direcciones que se pueden tomar y también mucho en lo que investigar. La nanotecnología nos podrá ayudar a avanzar en los diversos ámbitos.

Sensado *in vivo* y *teranóstica* inteligente. Las tareas de biodetección o sensado *in vitro* de enfermedades se están extendiendo rápidamente. Basta una gota de sangre para detectar cada día más enfermedades de forma rápida y efectiva. Sin embargo, esa muestra de sangre se toma a menudo cuando ya hay síntomas de la enfermedad. Si el sistema de sensado estuviera previamente en nuestro organismo y nos avisara en cuanto se detectara la enfermedad, a la vez que actuara sobre ella con cierto nivel de inteligencia (ajustando la dosis de fármaco, por ejemplo), se avanzaría enormemente en el tratamiento de la misma. ¿Qué nos falta? Dotar de inteligencia a la terapia y asegurar que ese implante inteligente en nuestro organismo no nos genere ningún problema, es decir, garantizar que el sistema sea 100% seguro.

Terapias no invasivas. Las terapias génicas y reparadoras de tejidos están dando sus primeros pasos. Están orientadas a curar enfermedades y lesiones «desde dentro», reprogramando el ADN o reconstruyendo tejidos dañados. Con el control adecuado, los efectos secundarios serían mínimos, evitando cirugías invasivas. Ambas terapias se hacen a nivel molecular y celular, por lo que la nanotecnología tendrá mucho que decir al respecto.

Nanorrobots. Serían sistemas inteligentes, controlables externamente, programables, con capacidad de movimiento autónomo y capaces de abordar diversas tareas de detección de enfermedades, diagnóstico y curación, incluyendo reparación de tejidos dañados. Cualquiera de estas características, por sí solas, es inalcanzable hoy en día. Piénsese que, solo para moverse libremente, necesitarían un nanomotor y combustible. Entramos aquí en el terreno de la ciencia ficción, porque se necesitan muchos años de investigación para alcanzar algunos de esos objetivos por separado, cuanto más todos juntos.

Conseguir avances significativos en cualquiera de estas direcciones supondría un salto en la medicina solo equiparable a la aparición de las vacunas o los antibióticos, aunque todavía estamos lejos.

En el área de la electrónica, se trata de alcanzar tecnologías que tengan el papel que ha tenido la microelectrónica del silicio en nuestra era actual. A corto plazo, convivirán los microchips de silicio con las soluciones nanoelectrónicas, hasta que una nueva nanotecnología se imponga, ya sea basada en un nuevo material (¿grafeno, siliceno?) o en un nuevo paradigma (¿computación cuántica, computación molecular?). A largo plazo, extenderemos el emergente concepto de «internet de las cosas» a «Inteligencia ubicua», es decir, rodearnos de un entorno completamente inteligente incluso con incursiones en nuestro propio organismo. En cuanto se alcance la total compatibilidad entre tejido vivo y circuitos electrónicos (de la naturaleza que sea), podríamos controlar nuestro entorno con la mente, añadir bancos de memoria a nuestro cerebro o hacer rápidos cálculos mentales con circuitos. También se podrían recuperar capacidades físicas ya perdidas. Entraríamos en la era del «hombre biónico» o, más aún, en la del «cíborg».

En el área de materiales, la autorreparación y la calidad extrema son los objetivos a alcanzar. Disponer de materiales «inteligentes» de larga durabilidad con capacidad de reacción frente a cambios en las condiciones externas, sería del máximo interés. El autoensamblaje molecular es una apuesta nanotecnológica para ese futuro.

En energía, encontrar una fuente alternativa de energía limpia, abundante y no contaminante. La interacción energía solar-nanotecnología nos puede dar la solución, ¿a partir de células solares ultraeficientes?

La nanotecnología avanzará mientras físicamente se pueda, y sea económicamente viable. Las aplicaciones irán mejorando continuamente, pero siempre bajo un paraguas de rentabilidad, ya sea económica o científica. El próximo reto será manipular la materia, inorgánica u orgánica (viva) en la escala subnanométrica, con aplicaciones cada vez más innovadoras y alucinantes. En tal sentido, probablemente no seamos capaces de reconocer el mundo dentro de cien años por efecto de la nanotecnología. El avance tecnológico es exponencial, lo que provoca que el mundo cambie cada vez más rápidamente por efecto de las tecnologías. Todos estamos siendo testigos de ello cada día. La presencia de la nanotecnología puede ser el elemento catalizador que aglutine el resto de los avances tecnológicos provenientes de otras disciplinas. ¿Se imagina tener un teléfono móvil o un ordenador con conexión a internet en el cerebro? Puede ser que, como la imaginación, la nanotecnología no tenga límites.

LOS EFECTOS SECUNDARIOS DE LA NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología, como otras tecnologías nuevas y emergentes (modificación genética, biología sintética, etc.), ofrece la posibilidad de un futuro más limpio, más sano y mejor. Sin embargo, los riesgos de estas tecnologías no se conocen suficientemente. En el caso de la

nanotecnología, las nuevas propiedades que poseen los nanomateriales y nanoestructuras pueden dar lugar a nuevas formas de riesgo poco conocidas, por lo que hay que invertir más esfuerzos en el análisis de riesgos, donde hoy en día solo se emplea el 2 % del total invertido en nanotecnología.

Está completamente asumido que cualquier avance en tecnología puede tener un efecto negativo en el medio ambiente. En algunas ocasiones el impacto es inmediato, por ejemplo cuando la tecnología requiere industrias contaminantes o la extracción masiva de materias primas. En otras ocasiones, el efecto está oculto y solo aparece a medio o largo plazo, como lo muestran algunos ejemplos recientes. En la década de los ochenta del siglo pasado se detectó un aumento considerable del agujero en la capa de ozono de la atmósfera, como consecuencia de la emisión descontrolada de *gases clorofluorocarbonados* (CFC) usados en la industria de la refrigeración y como *propelentes* de aerosoles durante décadas. La legislación prohibiendo la liberación de tales gases frenó el crecimiento del agujero, disminuyendo los riesgos que para la vida hubiera supuesto la desaparición de la capa de ozono. Más preocupante si cabe es la combustión de carbón y derivados del petróleo, que desde la revolución industrial ha generado gran cantidad de gases de efecto invernadero que están acelerando peligrosamente el calentamiento global, cuyas consecuencias pueden llegar a ser catastróficas para la humanidad. En ambos casos, el uso de CFC y combustibles fósiles vino requerido por la evolución tecnológica, que desconocía el impacto negativo que iban a tener sobre el medio ambiente.

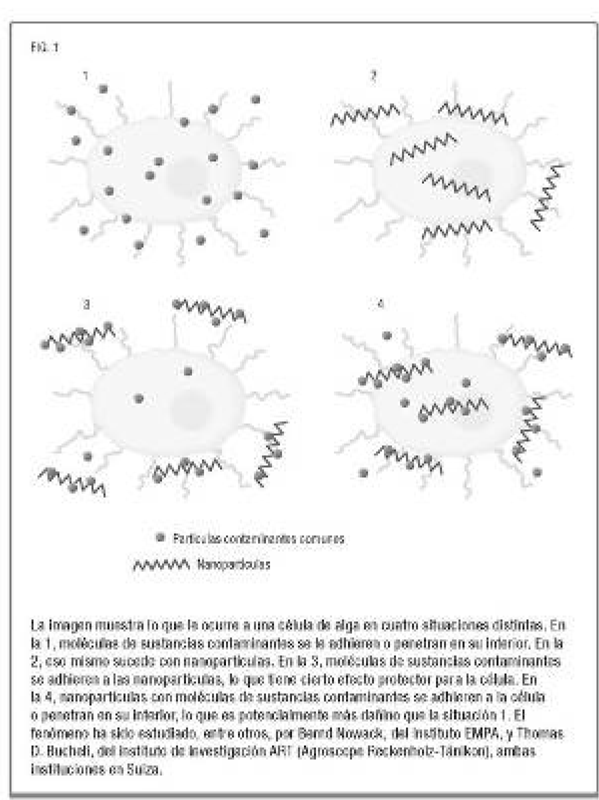
Lo usual es que el impacto (negativo) de la tecnología se dé a conocer *a posteriori*, ya que es muy difícil predecir y controlar con antelación todos los efectos secundarios que determinada tecnología pueda ocasionar. En el caso de la nanotecnología, estos riesgos o efectos no deseados se están tratando intensivamente desde diversas perspectivas, teniendo en cuenta el interés renovado de la humanidad por proteger el medio ambiente y minimizar los riesgos derivados del uso de una nueva tecnología, a raíz de la conciencia medioambiental colectiva que está naciendo. Centraremos el análisis en las nanopartículas, las nanoestructuras más comunes.

En la atmósfera terrestre hay una gran cantidad de nanopartículas en suspensión, formando lo que se conoce como aerosoles. Hay gran cantidad de aerosoles naturales, producidos por microorganismos, actividad volcánica, incendios naturales, rayos solares y cósmicos, o generados por el viento al erosionar la corteza terrestre. La simple acción del viento sobre la superficie del mar envía varias toneladas diarias de nanopartículas de sal común ($NaCl$) a la atmósfera, la mayoría en torno a 10 nm de diámetro. El proceso de formación de aerosoles es muy simple, ya sea por arrastre o por condensación. Basta con que un vapor con moléculas de una determinada sustancia entre en contacto con otro vapor a una temperatura menor para que se condensen nanopartículas de la sustancia, como ya se ha explicado. Es por todo ello que existen de forma natural nanopartículas en el medio ambiente, sin que tengan un efecto necesariamente negativo sobre él. Es más, los aerosoles tienen una gran influencia positiva sobre el clima, ya que las nanopartículas actúan como núcleos (o semillas) de condensación de las nubes y posibilitan la lluvia. Con esto se

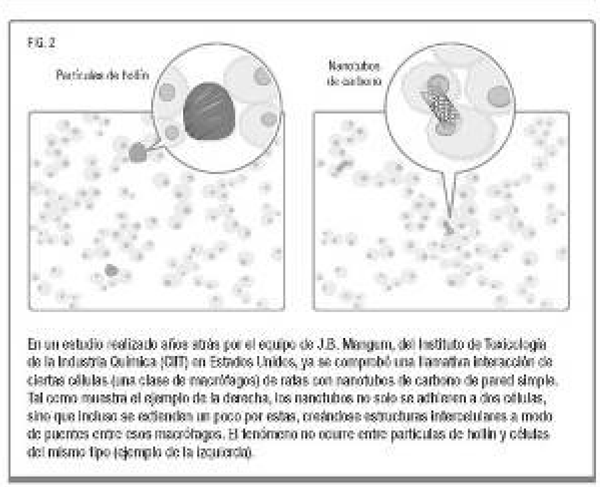
demuestra que los ecosistemas, y por tanto el hombre, han vivido, y viven en contacto continuo con nanopartículas naturales, sin que estas afecten negativamente al medio ambiente o a su salud. O al menos los seres vivos han evolucionado para poder contrarrestar sus posibles efectos negativos.

Diferente puede ser el caso de las nanopartículas generadas por la actividad humana, llamadas *nanopartículas antropogénicas*. Aquí habría que distinguir entre aquellas producto de la industria nanotecnológica moderna y las que son anteriores a ella. Estas últimas son mayoritarias, pues provienen de la quema de combustibles (gasolina, diésel, carbón en centrales térmicas), actividad muy anterior a la era nanotecnológica. A modo de ejemplo, la combustión de una pequeña vela genera varios millones de nanopartículas, mayoritariamente de carbono, de diámetro entre 5 y 20 nm. No es que estas nanopartículas no sean contaminantes, sino que hasta ahora no han afectado a los ecosistemas de forma diferente a como lo hayan hecho las macropartículas o los agentes contaminantes comunes. La diferencia ahora es que la industria nanotecnológica genera nanopartículas formadas por casi un millar de compuestos distintos. Y todavía es pronto para saber cuáles pueden contaminar, cómo pueden contaminar y cuál es su efecto, pero se están dando los primeros pasos para averiguarlo.

Uno de los primeros estudios realizados ha descubierto cierta contaminación de acuíferos, como consecuencia del uso de nanopartículas de plata como agentes antibacterianos en diversos medios. Al igual que la lejía o cualquier otro desinfectante, los restos de estos agentes pueden acabar sin control en desagües y en la red de saneamiento. Aunque se pensaba originalmente que las nanopartículas eran inocuas para el medio acuático, ya se ha demostrado que difícilmente son eliminadas por los métodos de depuración clásicos, por su estabilidad y larga vida, por lo que acaban depositándose en los acuíferos. Dada su alta reactividad, en los cursos de agua dulce están atacando a diversas familias de algas microscópicas, como si se tratara de bacterias, rompiendo el equilibrio de los ecosistemas. Se trata así de un proceso de contaminación silente que no estaba previsto y que preocupa por sus futuros efectos. Las interacciones entre agentes contaminantes y nanopartículas son otra fuente de preocupaciones (figura 1), como también lo son las que pueden darse entre células animales y nanopartículas (figura 2).



La imagen muestra lo que le ocurre a una célula de alga en cuatro situaciones distintas. En la 1, moléculas de sustancias contaminantes se le adhieren o penetran en su interior. En la 2, eso mismo sucede con nanopartículas. En la 3, moléculas de sustancias contaminantes se adhieren a las nanopartículas, lo que tiene cierto efecto protector para la célula. En la 4, nanopartículas con moléculas de sustancias contaminantes se adhieren a la célula o penetran en su interior, lo que es potencialmente más dañino que la situación 1. El fenómeno ha sido estudiado, entre otros, por Bernd Nowack, del Instituto EMPA, y Thomas D. Bucheli, del Instituto de Investigación ART (Agroscope Reckenholz-Tänikon), ambas instituciones en Suiza.



En un estudio realizado años atrás por el equipo de J.B. Mangum, del Instituto de Toxicología de la Industria Química (CIIT) en Estados Unidos, ya se comprobó una llamativa interacción de ciertas células (una clase de macrófagos) de ratas con nanotubos de carbono de pared simple. Tal como muestra el ejemplo de la derecha, los nanotubos no solo se adhieren a dos células, sino que incluso se extienden un poco por estas, creándose estructuras intercelulares a modo de puentes entre esos macrófagos. El fenómeno no ocurre entre partículas de hollín y células del mismo tipo (ejemplo de la izquierda).

El amianto fue ampliamente utilizado como aislante y material ignífugo durante el siglo XX. Aunque desde bien pronto se supo de su actividad cancerígena, su uso no fue prohibido por completo hasta 1999. Los agentes reguladores no pudieron imponer sus criterios por cuestiones jurídicas e intereses económicos. La falta de autoridades reguladoras mundiales y el farragoso embrollo jurídico de algo que se diseña en un continente, se fabrica en otro, se vende en un tercero y se consume en todo el mundo, hace especialmente difícil una correcta regulación.

Regulación en fabricación y uso

Las iniciativas de regulación para controlar la fabricación y uso de la nanotecnología han sido limitadas. Hay, por un lado, cierta inercia que provoca un retraso temporal en la actuación reguladora: primero es el invento y luego se ve si es peligroso. De hecho, la primera actuación reguladora data de 2004. Por otro lado, existen lagunas en los actuales marcos regulatorios que hacen que la nanotecnología no esté cubierta en su totalidad. Algunas de estas lagunas existen debido a la propia naturaleza nanotecnológica: los nanomateriales no tienen por qué tener las mismas restricciones que sus equivalentes a tamaño natural, pues sus propiedades son distintas. Tampoco funcionan aquellas restricciones que se basan en umbrales o concentraciones macroscópicas, dado que el tamaño de la nanoestructura las situará casi siempre por debajo de los criterios de concentración y, por lo tanto, evitarán la regulación.

Los reglamentos para informar al consumidor también son cuestionados. Por ejemplo, a partir de 2013, el Reglamento de Cosméticos de la UE exige que cualquier cosmético que contenga nanomateriales lo indique en la etiqueta, añadiendo «nano» al material correspondiente en la lista de ingredientes. Sin embargo, si nos compramos un coche nuevo nadie nos va a informar si la pintura, luces o piezas del motor emplean nanoestructuras. En cuanto a los tejidos nanotextiles, la normativa en cada país es diferente, pero en general no es obligatorio informar, aunque la propia propaganda ya lo hace.

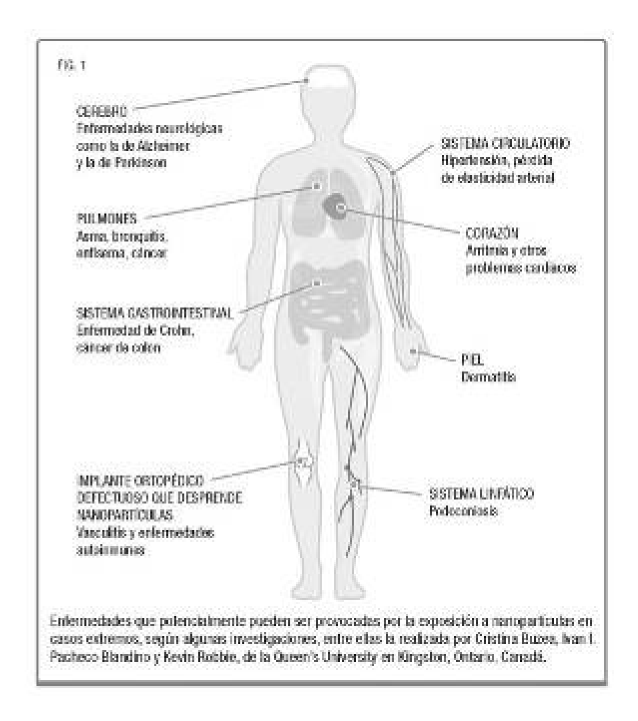
En el campo de la salud laboral, está preocupando mucho el efecto que las nanopartículas generadas en la industria nanotecnológica pueden tener sobre los propios trabajadores. Es común ver carteles de ¡Peligro, nanopartículas en el ambiente!, junto con recomendaciones para usar mascarillas de protección. En este caso, el sentido común aconseja evitar las exposiciones a las nanoestructuras más peligrosas.

La regulación de la nanotecnología es difícil y será un proceso lento. Cuando todavía no hay unanimidad para limitar la emisión de gases de efecto invernadero, no se puede exigir que haya una regulación restrictiva sobre algo tan nuevo como la nanotecnología. Los organismos reguladores nacionales, encabezados por la FDA (la Administración de Alimentos y Medicamentos) en Estados Unidos y los internacionales (como el de la UE), están muy sensibilizados con el tema, pero no alcanzan acuerdos globales. Se está

trabajando para alcanzarlos en los ámbitos de mayor importancia: en la industria alimentaria y en la farmacéutica. En este último caso, a los requisitos de fabricación y uso, se unen los bioéticos.

EFECTOS DE LAS NANOPARTÍCULAS SOBRE LA SALUD

El efecto sobre la salud de las nanopartículas antropogénicas es controvertido, sobre todo porque no se ha estudiado lo suficiente y por tanto es pobremente comprendido. Es importante destacar que la vida en la Tierra ha evolucionado en una densa nube de nanopartículas naturales y generadas por la actividad humana desde el descubrimiento de la forma de hacer fuego, y en la actualidad, por aquellas fabricadas por la industria nanotecnológica. Aunque nuestro organismo ha evolucionado para hacer frente a las partículas inhaladas, incluidas las nanopartículas, la exposición continuada a un exceso de nanopartículas puede, en todo caso, dar lugar a problemas de salud si se acumulan en el organismo (figuras 1 y 2). Además, a menor tamaño de la nanopartícula, la probabilidad de atravesar la membrana de las células es mayor, por lo que su eliminación será más ineficiente.

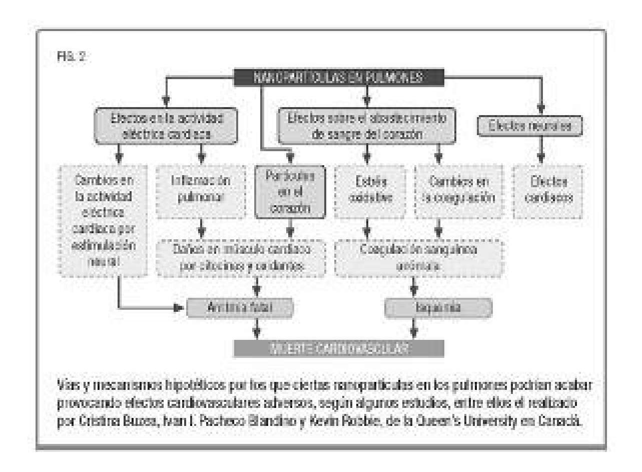


Enfermedades que potencialmente pueden ser provocadas por la exposición a nanopartículas en casos extremos, según algunas investigaciones, entre ellas la realizada por Cristina Buzea, Ivan I. Pacheco Blandino y Kevin Robbie, de la Queen's University en Kingston, Ontario, Canadá.

La sobreexposición, principal problema

La mayoría de las partículas inferiores a 100 nm se depositan en los alveolos pulmonares, donde el principal mecanismo de eliminación es la *fagocitosis*, llevada a cabo por los *macrófagos* del cuerpo (células de 10-20 mm). La fagocitosis funciona mejor con partículas del orden de 1 mm, siendo muy ineficiente para partículas con decenas de nanómetros. Si las nanopartículas pasan al sistema digestivo pueden tardar hasta 70 días en eliminarse. Se ha comprobado que ciertos tipos de nanopartículas, como las de TiO_2, hacen decrecer la efectividad de los macrófagos para ingerir partículas mayores y dan lugar a una mayor incidencia de tumores. También hay nanopartículas que incluyen sustancias cancerígenas, como el Cd en las nanopartículas de CdSe, con las que se hacen las luces LED basadas en QDs. Para evitar su propagación libre, la industria está obligada a fabricarlas solo en formas inocuas. Por tanto la principal recomendación es vigilar y evitar la sobreexposición,

siempre que sea posible. Obviamente no podemos evitar inhalar varios millones de nanopartículas con cada bocanada de aire.



Vías y mecanismos hipotéticos por los que ciertas nanopartículas en los pulmones podrían acabar provocando efectos cardiovasculares adversos, según algunos estudios, entre ellos el realizado por Cristina Buzea, Ivan I. Pacheco Blandino y Kevin Robbie, de la Queen's University en Canadá.

Aspectos reguladores y bioéticos en nanomedicina

La nanomedicina emplea la nanotecnología en diversos ámbitos que requieren necesariamente restricciones bioéticas de uso. Además de las propias de ensayos *in vivo* que requieren protocolos estrictos que garanticen el respeto a los seres vivos en los que se realice la experimentación, se deben extremar las precauciones en relación con la toxicidad para el organismo vivo, los efectos a largo plazo y otros aspectos bioéticos que hasta ahora no se habían contemplado.

Es muy común que aparezcan en los medios de comunicación noticias sobre avances nanobiomédicos francamente espectaculares, pero siempre se añade a la noticia que «aún faltan varios años para que esta técnica pueda implantarse en hospitales». De la «prueba de concepto» en el laboratorio a la autorización y comercialización, hay que dar muchos pasos que requieren mucho tiempo. De hecho, la rigidez de los estudios preclínicos está suponiendo un auténtico freno a la implantación definitiva y extensiva de las soluciones nanobiomédicas. Los tiempos de lanzamiento de un medicamento o terapia tradicional, desde que se formula su principio activo, son superiores a una década, llegando incluso a los veinte años. Los datos de la industria farmacéutica establecen que solo se comercializa uno de cada 60000 principios activos estudiados. Estos datos hacen casi imposible la implantación comercial de nanofármacos avanzados, ya sea por la vertiginosa rapidez con la que evoluciona la nanotecnología, o simplemente, porque la tecnología de desarrollo es obsoleta antes de que el nanofármaco llegue a producirse. Por otro lado, los estándares de toxicidad son cada vez más estrictos y pueden ser diferentes a los empleados para fármacos y técnicas convencionales. Los requisitos de biocompatibilidad son (y deben ser) muy exigentes y limitan las aplicaciones *in vivo*. Más allá de las numerosas pruebas de concepto que avalan la utilidad de las soluciones nanobiotecnológicas, los distintos organismos reguladores están trabajando a nivel nacional e internacional en adecuar los requisitos y

estándares exigibles. Pero de nuevo no se ponen de acuerdo y países como Francia todavía no han aprobado el uso de nanofármacos, aunque otros países europeos llevan años utilizándolos.

Los aspectos bioéticos van más allá. Ya hemos visto cómo con la nanotecnología se puede actuar sobre las mismas estructuras moleculares de la materia viva. No es extraño que existan deseos de controlar los fundamentos de la vida y, más allá, haya quienes piensan que disponemos de la posibilidad de crear vida a nuestro antojo, ya sea para nuestro bien, o con las más dudosas intenciones. La bioética pone ciertas líneas rojas que no se han de cruzar: la creación o modificación arbitraria de formas de vida, por ejemplo. Tampoco, por sentido común, se puede desarrollar nada que no sea controlable, es decir, que pueda escapar al control humano, porque las consecuencias pueden ser catastróficas.

Perspectiva apocalíptica: la plaga gris

Algunos escenarios futuros que plantea la nanotecnología eran impensables hace algunos años, por lo que es natural que la imaginación ocupe un lugar privilegiado en la previsión del futuro que nos deparará la evolución nanotecnológica. Existen ciertos grupos de opinión que piensan y difunden la idea catastrofista de un exterminio de la vida en la Tierra o apocalipsis por el descontrol en el uso de soluciones nanotecnológicas. Este escenario lo propuso Kim Eric Drexler en su ya mencionada obra pionera *Motores de la creación: la próxima era de la Nanotecnología*, de 1986. Acuñó el término «plaga gris» *(grey goo)* para referirse a la catástrofe apocalíptica que sucedería si nanorrobots autorreplicantes se descontrolaran y fueran liberados al ambiente. Consumirían toda la materia viva en la Tierra para crear y mantener más nanorrobots. Similar argumento tiene la novela *Presa*, de Michael Crichton. Aunque situaciones de este tipo está demostrado que es prácticamente imposible que ocurran, salvo en películas o libros de ciencia ficción, nos ayudan a entender qué límites no deberían cruzarse en el futuro.

La nanotecnología nos ofrece mucho: la posibilidad de manipular la materia a nanoescala. Ello nos permite alcanzar cotas de conocimiento y posibilidades de actuación para hacer cosas que hace décadas era imposible ni pensar que se podían hacer. Los efectos físicos (sobre todo los cuánticos) y químicos en la pequeña escala imponen sus curiosos poderes, haciendo las nanoestructuras tremendamente diferentes a lo que conocemos en nuestro mundo cotidiano. La disminución en el tamaño hace confluir todas las disciplinas (física, química, biología, medicina, ingeniería…) en una sola, donde se amalgama todo. De ahí surgen incontables aplicaciones que abarcan todos los órdenes de la vida (salud, materiales, energía, electrónica, etc.) y que, a buen seguro, cambiarán el mundo en el que vivimos. Como en todo cambio trascendental, es imprescindible alcanzar un equilibrio entre el máximo de los beneficios de la nanotecnología y el mínimo de sus riesgos potenciales. En esta balanza, será fundamental el modo en que nosotros, como sociedad, conozcamos y apoyemos la innovación científica, afrontemos las incertidumbres, y debatamos críticamente sobre el riesgo y los beneficios. Nos irá mucho mejor, sin duda.

Bibliografía

ANGUIANO, R., NanoTECHture: La evolución de la arquitectura, México D.F., Kindle, 2015.

ATOCHE, J.J., *Técnicas usadas en nanociencia y nanotecnología*, Sarrebruck, Editorial Académica Española, 2015.

CASADO, M. (COORDINADORA), *Bioética y nanotecnología*, Pamplona, Thomson Reuters, 2010.

CÓZAR, J.M. DE, *Nanotecnología, salud y bioética (entre la esperanza y el riesgo)*, Oviedo, Junta General del Principado de Asturias (JGPA)/Sociedad Internacional de Bioética (SIBI), 2011.

DREXLER, K.E., La nanotecnología: el surgimiento de las máquinas de creación, Barcelona, Gedisa, 1993.

—: Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation, Hoboken (Nueva Jersey), John Wiley & Sons, 1992.

LIRA-SALDÍVAR, R.H., HERNÁNDEZ, M. y CARRASCO, E., Nanotecnología en agricultura y alimentos: agronanotecnología, Sarrebruck, Editorial Académica Española, 2014.

POOLE, C. y OWENS, F., *Introducción a la nanotecnología*, Barcelona, Editorial Reverte, 2007.